

**Variationen mit dem B=N=P-  
Strukturelement in  
Phosphaniminatokomplexen des Bors**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität-Marburg  
vorgelegt von

**Michael Möhlen**

aus

Gießen

Marburg / Lahn, 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als  
Dissertation am 14.4.1998 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. K. Dehnicke
Zweitgutachter:	P. D. Dr. B. Neumüller
Tag der mündlichen Prüfung:	6. 5.1998

gespräch der substanzen

aber das bor, aber in ihren brunnen  
die aromatischen öle: wer fragt zink und zyan,  
wer kümmert sich um die kolloide, den haß  
zwischen kalk und arsen, die liebe der radikale  
zum wasser, der transurane schweigende raserei?  
niemand liest die manifeste der seltenen erden,  
das geheimnis der salze, in drusen versiegelt,  
bleibt ungelöst, unbesungen der alte zwist  
zwischen links- und rechtsdrehenden aldehyden,  
unberufen der klatsch der hormone. hochmut  
treibt die kristalle, unter den silikaten  
geht die reden von kies, die spate, die blenden  
flüstern, die kleesäuren und asbeste. der äther  
in seinen ampullen hetzt gegen den schwefel, das jod  
und das glyzerin. feindlich warten in blauen flaschen  
bleizucker, phosphor und sublimat. ihr mörder!  
ihr boten! ihr wehrlosen zeugen der welt!

warum kann ich nicht konten und feuer löschen  
abbestellen die gäste, die milch und die zeitung,  
eingehen ins zarte gespräch der harze,  
der laugen, der minerale, ins endlose brüten  
und jammern der stoffe dringen, verharren  
im tonlosen monolog der substanzen?

*hans magnus enzensberger*

aus „landessprache“

suhrkamp verlag, frankfurt am main 1960



<b>I EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>II ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>7</b>
<b>1 HALOGENOBORAN-PHOSPHANIMINATOKOMPLEXE</b>	<b>7</b>
<b>1.1 [BBr<sub>2</sub>NPMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>7</b>
1.1.1 Darstellung	7
1.1.2 Spektroskopische Eigenschaften	7
1.1.3 Kristallstrukturanalyse	9
<b>1.2 [B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Br]</b>	<b>11</b>
1.2.1 Darstellung	11
1.2.2 Kristallstrukturanalyse	11
<b>1.3 [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BBr<sub>4</sub>]</b>	<b>14</b>
1.3.1 Darstellung	14
1.3.2 Spektroskopische Eigenschaften	14
1.3.3 Kristallstrukturanalyse	16
<b>1.4 [B<sub>2</sub>(NPt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Br]<sub>2</sub></b>	<b>18</b>
1.4.1 Darstellung	18
1.4.2 Spektroskopische Eigenschaften	19
1.4.3 Kristallstrukturanalyse	21
<b>1.5 B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>24</b>
1.5.1 Darstellung	24
1.5.2 Spektroskopische Eigenschaften	25
1.5.3 Kristallstrukturanalyse	27
<b>1.6 [{B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(NPt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cl]<sub>2</sub>·3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>29</b>
1.6.1 Darstellung	29
1.6.2 Spektroskopische Eigenschaften	30
1.6.3 Kristallstrukturanalyse	32
<b>1.7 {[Fc<sub>2</sub>BrB<sub>2</sub>(NPt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Br]}·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>34</b>
1.7.1 Darstellung	34
1.7.2 Spektroskopische Eigenschaften	34
1.7.3 Kristallstrukturanalyse	38
<b>2 HYDRIDOBORAN-PHOSPHANIMIN- UND PHOSPHANIMINATOKOMPLEXE</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Donor-Akzeptor-Komplexe von Boran mit Phosphanimin</b>	<b>41</b>
2.1.1 Darstellung von Verbindungen des Typs BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPR <sub>3</sub> und der Verbindung BH <sub>3</sub> •HNPPh <sub>3</sub>	42
2.1.2 Spektroskopische Befunde von Verbindungen des Typs BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPR <sub>3</sub> und BH <sub>3</sub> •HNPPh <sub>3</sub>	43

2.1.3 Kristallstrukturanalysen von $\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und $\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$	46
<b>2.2 Hydrido-halogenoboran-phosphaniminatokomplexe</b>	<b>50</b>
<b>2.2.1 <math>[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3</math></b>	<b>50</b>
2.2.1.1 Darstellung	50
2.2.1.2 Spektroskopische Eigenschaften	52
2.2.1.3 Quantenchemische Berechnungen des Trikatons $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$	54
2.2.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$	56
<b>2.2.2 <math>[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2</math></b>	<b>59</b>
2.2.2.1 Darstellung	59
2.2.2.2 Spektroskopische Eigenschaften	59
2.2.2.3 Quantenchemische Berechnungen des Dikations $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$ und des Übergangszustands der 1,3-Hydridwanderung	63
2.2.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$	67
<b>2.2.3 <math>[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3</math></b>	<b>69</b>
2.2.3.1 Darstellung	69
2.2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften	69
2.2.3.3 Kristallstrukturanalyse von $\{[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3\} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$	71
<b>2.2.4 <math>\{[(\text{HBNPEt}_3)_4\text{NPEt}_3][\text{Br}]_3 \bullet 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2\}</math></b>	<b>73</b>
2.2.4.1 Darstellung	73
2.2.4.2 Spektroskopische Eigenschaften	74
2.2.4.3 Kristallstrukturanalyse	76
<b>2.2.5 <math>[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]</math></b>	<b>79</b>
2.2.5.1 Darstellung	79
2.2.5.2 Spektroskopische Eigenschaften	79
2.2.5.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}] \bullet \text{CCl}_4$	80
3.2.5.4 Quantenchemische Berechnungen des Kations $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$	83
<b>3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINIGER NEBENPRODUKTE VON REAKTIONEN ZU PHOSPHANIMINATOKOMPLEXEN DES BORS</b>	<b>84</b>
<b>3.1 <math>(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}_2</math></b>	<b>84</b>
3.1.1 Darstellung und Eigenschaften	84
3.1.2 Kristallstrukturanalyse	84
<b>3.2 <math>\text{BBr}_3 \bullet \text{PPh}_3</math></b>	<b>87</b>
3.2.1 Darstellung und Kristallstrukturanalyse von $\text{BBr}_3 \bullet \text{PPh}_3$	87
<b>3.3 <math>[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-</math></b>	<b>88</b>
3.3.1 Darstellung	88
3.3.2 Spektroskopische Eigenschaften	89
3.3.3 Kristallstrukturanalyse	91

Inhaltsverzeichnis	<b>III</b>
<b>3.4 [Li(THF)<sub>3</sub>I]</b>	<b>93</b>
3.4.1 Darstellung	93
3.4.2 Kristallstrukturanalyse	93
<b>3.5 Hydrolyse von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I]<sup>-</sup><sub>3</sub></b>	<b>95</b>
3.5.1 Kristallstrukturanalyse von [NH <sub>4</sub> ][B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	95
<b>3.6 [Me<sub>3</sub>SiN(H)PEt<sub>3</sub>][I]</b>	<b>97</b>
<b>III ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>99</b>
<b>IV EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>102</b>
<b>1 Arbeitsmethoden</b>	<b>102</b>
<b>2 Spektroskopische und analytische Methoden</b>	<b>102</b>
<b>3 Lösungsmittel</b>	<b>103</b>
<b>4 Ausgangsverbindungen</b>	<b>104</b>
<b>6 Präparate</b>	<b>105</b>
<b>V LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>118</b>
<b>ANHANG</b>	<b>124</b>

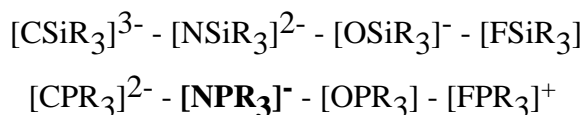




## I Einleitung

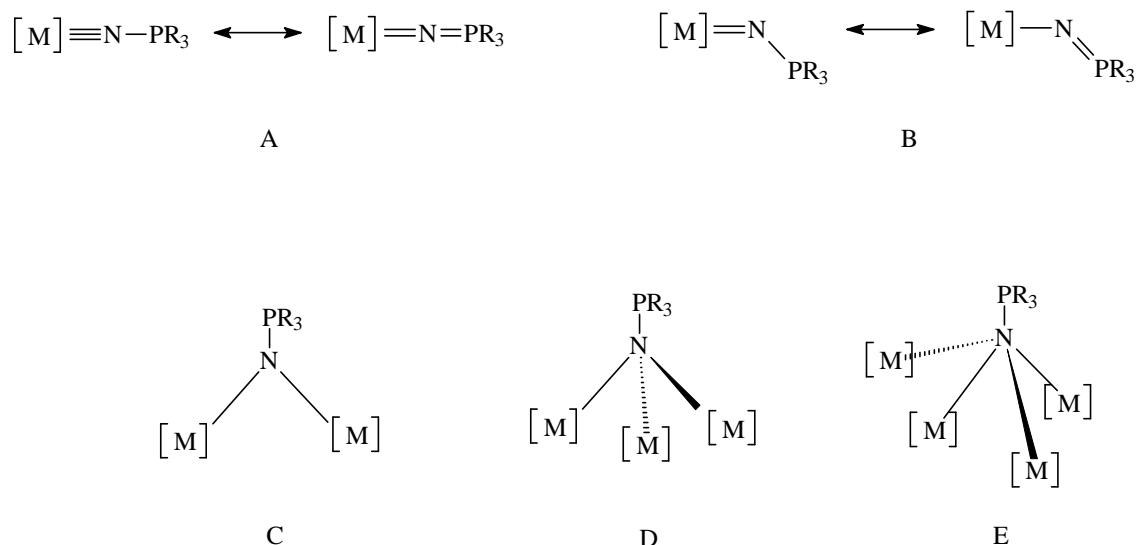
Phosphaniminatokomplexe enthalten den kovalent gebundenen  $[\text{NPR}_3]^-$ -Liganden, der als freies Ion unbekannt ist. Während Phosphaniminatokomplexe der Übergangsmetalle [1,2] seit längerem Gegenstand intensiver Forschungen sind, haben die Phosphaniminatokomplexe von Hauptgruppenelementen [28] in den letzten Jahren eine Renaissance erlebt. Die freien Phosphanimine  $\text{HN}=\text{PR}_3$  wurden bereits 1919 von H. Staudinger [3] entdeckt, doch folgten erst 48 Jahre später Untersuchungen von Phosphaniminatokomplexen der höheren Homologen der Gruppen 13 und 14 [4, 24], unter denen sich auch die silylierten Phosphanimine befinden, die heute zu den wichtigsten Ausgangsverbindungen zur Synthese von Phosphaniminatokomplexen zählen. In jüngerer Zeit wurden verstärkt entsprechende Komplexe der Elemente der Gruppen 15, 16 und 17 [28] synthetisiert und strukturell untersucht. Ebenso wurden Komplexe der Alkalimetalle synthetisiert [5, 6], strukturell charakterisiert [27] und auf ihren synthetischen Nutzen zur Darstellung neuer Phosphaniminatokomplexe untersucht. Bis auf wenige Beispiele blieben die Vertreter der Erdalkalimetalle [7, 8] unerforscht.

Der Phosphaniminatoligand lässt sich in eine Reihe von isoelektronischen Spezies einordnen:



Bis auf die Fluorphosphankationen und die Fluorosilane treten alle Spezies als Komplexliganden auf. Während von den Phosphanoxiden ausschließlich Komplexe vom Donor-Akzeptor-Typ bekannt sind, werden für die Silanimin- und die Phosphaniminatokomplexe kovalente Metall-Stickstoff-Bindungen realisiert.

- 
- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707
  - [2] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* eingereicht
  - [3] H. Staudinger, J. Mayer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635
  - [4] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, H. Kröner, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1023
  - [5] T. Miekisch, *Dissertation Universität Marburg* **1997**
  - [6] S. Chitsaz, *Dissertation Universität Marburg* in Vorbereitung
  - [7] A. Müller, M. Krieger, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1081
  - [8] A. S. Batsanov, P. D. Bolton, R. C. B. Copley, M. G. Davidson, J. A. K. Howard, C. Lustig, R. D. Price, *J. Organometall. Chem.* **1998**, 550, 445



Der Phosphaniminatoligand ist zu einer vielfältigen Koordinationschemie fähig. Er tritt sowohl in terminaler Position (Formelbild A, B), als auch  $\mu_2$ - (Formelbild C) und  $\mu_3$ -verbrückend (Formelbild D) auf. In jüngsten Arbeiten konnte erstmals auch eine  $\mu_4$ -Verbrückung [6] (Formelbild E) realisiert werden. Die  $\mu_2$ -Verbrückung wird als häufiges Strukturelement der Hauptgruppenphosphaniminatokomplexe in Form eines  $[M]_2N_2$ -Vierringes beobachtet. Die  $\mu_3$ -Verbrückung ist das typische Strukturelement von Übergangsmetallheterocubanen. Bei den terminal gebundenen  $[NPR_3]^-$ -Gruppen treten zwei unterschiedliche Bindungsmodi auf. Für den ersten im Formelbild A dargestellten Modus werden MN-Doppelbindungen und eine gestreckte Anordnung der NMP-Gruppe mit Bindungswinkeln zwischen  $180^\circ$  und  $155^\circ$  gefunden. Eine Interpretation der Bindungsverhältnisse wurde von Phillips und Skapski [9] erstellt. Diese lineare Anordnung konnte bisher nur bei Übergangsmetallkomplexen gefunden werden. Für ein nicht strukturell charakterisiertes Iminoboran-phosphoniumkation [48] (siehe auch Seite 19) wird eine lineare BNP-Achse angenommen. Diese Hypothese wird durch spektroskopische Befunde und theoretische Berechnungen gestützt. Die gewinkelte Anordnung (Formelbild B) wurde von Mronga, Weller und Dehnicke [10] erstmals bei  $[ReCl_3(NPPh_3)(NO)(OPPh_3)]$  gefunden und interpretiert. Sie tritt hauptsächlich bei höheren Homologen der Hauptgruppenelementphosphaniminatokomplexen auf, da diese wenig zur Ausbildung von  $[M]=N$ -Doppelbindungen neigen.

In der Gruppe der Triele wurden vor allem Vertreter der höheren Homologen Aluminium, Gallium und Indium untersucht. In eigenen Vorarbeiten [22] konnten einige vom Bortrichlorid abgeleitete Phosphaniminatokomplexe des Bor dargestellt

[9] F. L. Phillips, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1448

[10] N. Mronga, F. Weller, K. Denicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 35-44

werden. Diese Ergebnisse waren die Motivation zur Untersuchung von Reaktionen mit anderen Borhalogeniden und -hydriden, die Gegenstand dieser Arbeit sind. Ein Ziel war die Darstellung eines homoleptischen Phosphaniminatokomplexes von Bor durch sukzessive Substitution von Halogenidliganden am B-Atom. Weiterhin sollten Phosphaniminatokomplexe von Bor hergestellt werden, die Bor-Wasserstoffbindungen enthalten, da diese hydridischen Vertreter des Bors völlig unbekannt sind. Auch in der gesamten Familie der Phosphaniminatokomplexe gibt es nur wenige Beispiele für Hydridometallphosphaniminatokomplexe.

Auch aus der Sicht des Bors ist die Chemie von Bor-Stickstoff-Verbindungen keinesfalls erschöpft. So wurden in zahlreichen Arbeiten die Chemie der Amino- und Iminoborane beleuchtet [11, 45]. Das heutige Interesse an diesen Verbindungen beruht auf der nach wie vor reizvollen isoelektronischen Beziehung zu Verbindungen der organischen Chemie, als dessen Klassiker ohne Zweifel das Borazin bezeichnet werden kann.

Von großen Interesse sind auch materialwissenschaftliche Fragestellungen, die sich die Entwicklung neuer Bornitridbeschichtungen [12] zur Aufgabe gemacht haben. Hierfür werden immer neue BN-Verbindungen hergestellt, die als Precursor der Bornitridschichten dienen. Durch die Polymerisation von Borazinen mit anschließender Temperung in Ammoniakatmosphäre gelang es vor kurzem Bornitridfasern [13] herzustellen, die von besonderem Interesse für feuerhemmende Textilien sind. Hier konnte der Durchbruch für den Ersatz von krebserregenden Asbestfasern erreicht werden. Die Erforschung neuer ternärer BSiN- und quaternärer BSiNC-Systeme [14] zeigt deren enorme Stabilität gegenüber chemischen und thermischen Belastungen, die die Stabilität von Bornitrid teilweise deutlich übersteigt. Als Ausgangsmaterialien dienen wiederum speziell synthetisierte Bor-Stickstoffverbindungen.

In einem biomedizinischen Anwendungsgebiet der Borchemie, der BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) [15], wird versucht im lebenden Organismus große Konzentrationen an  $^{10}\text{B}$ -Atomen in der Nähe von Tumorzellkernen aufzubauen. Durch Reaktion mit Neutronen werden die  $^{10}\text{B}$ -Atomkerne zum Zerfall gebracht, um

---

[11] P. Paetzold; *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123

[12] B. Bonnetot, D. Corrau, F. Guilhaon, P. Miele, H. Mongeot; In *Advances in Boron Chemistry*, Edd. by W. Siebert, *R. Soc. Chem.* **1997**

[13] L. G. Sneddon, In *Advances in Boron Chemistry*, Edd. by W. Siebert, *R. Soc. Chem.* **1997**

[14] T. Widemann, E. Cortez, E. E. Remsen, A. G. Zank, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2218

[15] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 997; *Int. Ed. Eng.* **1993**, 32, 950

mit den Zerfallsprodukten die nahen Tumorzellkerne zu zerstören, wodurch ein weiteres Wachstum des Tumors verhindert werden soll. Im Rahmen dieser Strategie ist die Knüpfung von Bor-Stickstoffbindungen von großem Interesse, da körpereigene Stoffe viele Stickstoffatome enthalten und diese mit Boratomen z.B. von Borclustern verbunden werden könnten. Diese Klasse von Azaboranclustern [16] wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht.

In der metallorganischen Chemie sind in dem letzten Jahren Übergangsmetallboryl- und -borylenkomplexe von großem Interesse geworden. So konnte z. B. die selektive endständige Funktionalisierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit solchen Komplexen realisiert werden [17]. Neben Bor-Sauerstoff-Bindungen dienen vor allem Bor-Stickstoff-Bindungen zur Stabilisierung solcher hochreaktiver Verbindungen [18]. Neuerdings sind auch BN-ansaverbrückte Sandwichkomplexe Thema von Untersuchungen [19], die auf interessante Katalysatoren hoffen lassen.

Von allgemeinem Interesse ist die Fragestellung nach der Existenz isoelektronischer Teilchen der Fullerene auf BN-Basis. Theoretischen Berechnungen zufolge sollen diese neuen, ballartigen Modifikationen des Bornitrids stabil sein, wobei es bisher keinen experimentellen Hinweis auf deren Existenz gibt [20].

Insgesamt besteht also auch von Seiten der Borchemie ein großes Interesse an BN-Verbindungen, deren Vielfalt mit dieser Arbeit um einen Mosaikstein bereichert werden soll.

Zur Darstellung von Phosphaniminatokomplexen stehen verschiedene Synthesewege zur Verfügung, die sich prinzipiell in zwei Klassen einteilen lassen:

1. Synthesewege, bei denen eine PN-Bindung gebildet wird. Hierbei handelt es sich ausnahmslos um Redoxreaktionen, in denen Phosphane durch Nitrido-, Azido-, oder Nitrosylkomplexe zu Phosphanimininen oxidiert werden. Alle diese Synthesewege erscheinen für die Darstellung von Phosphaniminatokomplexen des Bors wenig

---

[16] F. Mayer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5053

P. Lomme, F. Mayer, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1225

P. Roth, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1221

[17] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211

[18] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1099

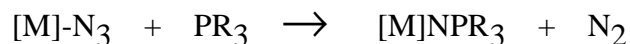
H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904; *Int. Ed. Eng.* **1995**, 34, 825

[19] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, J. Mannes, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433; *Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 2338

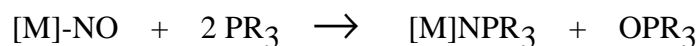
[20] N. N. Greenwood, Eröffnungsvortrag zur EUROBORON I **1997**, Platja D'Aro, Spanien

praktikabel, da Bornitrid zu reaktionsträge ist, Borazide zur Detonation neigen und im Falle der Nitrosylkomplexe sich das schlecht abtrennbare Phosphanoxid bildet.

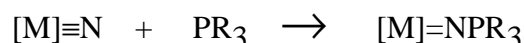
#### 1. Darstellung aus Azidokomplexen



#### 2. Darstellung aus Nitrosylkomplexen

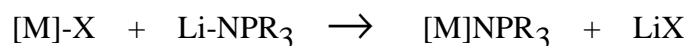


#### 3. Darstellung aus Nitridokomplexen

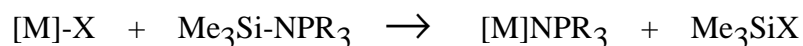


Die zweite Klasse von Synthesen zeichnet sich durch die Bildung einer Metall- oder Element-Stickstoffbindung aus. Als Ausgangsverbindungen werden die silylierten oder lithiierten Phosphanimine eingesetzt. Im Metathesereaktionen mit Element-Halogeniden wird die Element-Stickstoff-Bindung unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid oder Lithiumhalogenid gebildet. Alkalimetallhydride können mit Phosphanimininen unter Wasserstoffabspaltung Metall-Stickstoff-Bindungen bilden. In jüngster Zeit wurden auch Ummetallierungsreaktionen ausgehend von Übergangsmetallphosphaniminato-komplexen entdeckt [7]. Durch Insertion von Metallen in die Stickstoff-Halogen-Bindung von N-Halogenphosphanimininen können ebenfalls Phosphaniminatokomplexe gebildet werden [21].

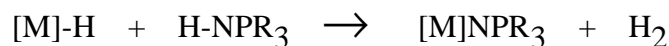
#### 4. Darstellung aus lithiierten Iminophosphanen



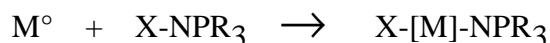
#### 5. Darstellung aus silylierten Iminophosphanen



#### 6. Darstellung aus Metallhydriden und Iminophosphanen



#### 7. Darstellung durch Insertion eines Metalls in eine N-Halogen-Bindung



Die Darstellung der Phosphaniminatokomplexe des Bors ist am praktikabelsten mit den unter 4. und 5. genannten Methoden möglich.

---

[21] J. Grebe, *Dissertation Universität Marburg*, in Vorbereitung

Die unter 5. genannte Methode wird am häufigsten verwendet, da die Ausgangsverbindungen leicht aus Trimethylsilylazid und dem entsprechenden Phosphin in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden können.



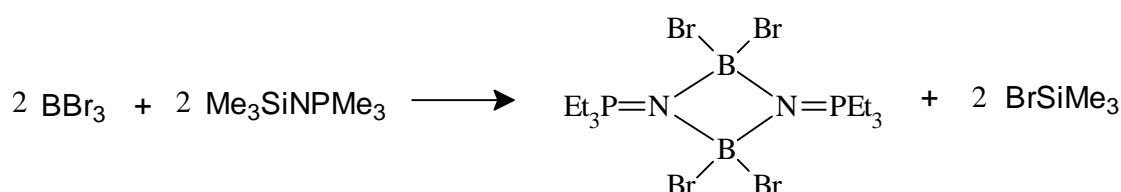
## II Ergebnisse und Diskussion

### 1 Halogenoboran-Phosphaniminatokomplexe

#### 1.1 $[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$

##### 1.1.1 Darstellung von $[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$

Die Titelverbindung erhält man in guter Ausbeute bei der Reaktion von äquimolaren Mengen  $\text{BBr}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$  in Dichlormethan bei  $-10^\circ\text{C}$ . Gemäß der Reaktionsgleichung entsteht als Nebenprodukt Trimethylbromsilan.



Die dimere Molekülverbindung fällt in Form farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher Quader an, die sich leicht in Dichlormethan und wenig in n-Pentan lösen. Reaktionen bei Raumtemperatur mit Überschuß an silyliertem Phosphanimin führen nicht zu einer weiteren Substitution von Bromidliganden am Boratom.

##### 1.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$

Neben den erwarteten NP-Valenzschwingungen der Titelverbindung sollte man unter Annahme von  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie des zentralen BN-Rings (Behandlung der  $\text{PMe}_3$ -Gruppen als Massenpunkte) drei IR-aktive Ringschwingungen sowie zwei IR-aktive Valenzschwingungen der  $\text{BBr}_2$ -Gruppen beobachten können. Erwartungsgemäß treten im IR-Spektrum von  $[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$  zwei intensive und breite BNP-Valenzschwingungsbanden bei  $1169$  und  $976 \text{ cm}^{-1}$  mit antisymmetrischem und symmetrischem Charakter auf, was nahe bei den dem für  $[\text{BCl}_2\text{NPPH}_3]_2$  gefundenen Werten liegt [22]. Die beiden  $\text{BBr}_2$ -Valenzschwingungen bei  $652$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $415$  ( $\nu_{\text{s}}$ )  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen etwa den Verhältnissen anderer bekannter  $\text{BBr}_2$ -Verbindungen wie z.B.  $[\text{BBr}_2\text{N}_3]_3$  [23]. Zwei der drei BN-Ringschwingungen werden den Banden bei  $841$  und  $768 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, die Zuordnung der  $\gamma$ -Ringschwingung ist nicht

[22] M. Möhlen, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 620, 1692

[23] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1173



eindeutig. Es könnte sich dabei um die Bande bei  $279\text{ cm}^{-1}$  handeln. Die inneren Schwingungen der  $\text{PMe}_3$ -Gruppen werden im Vergleich zur silylierten Ausgangsverbindung [24] nahezu unverändert aufgefunden.

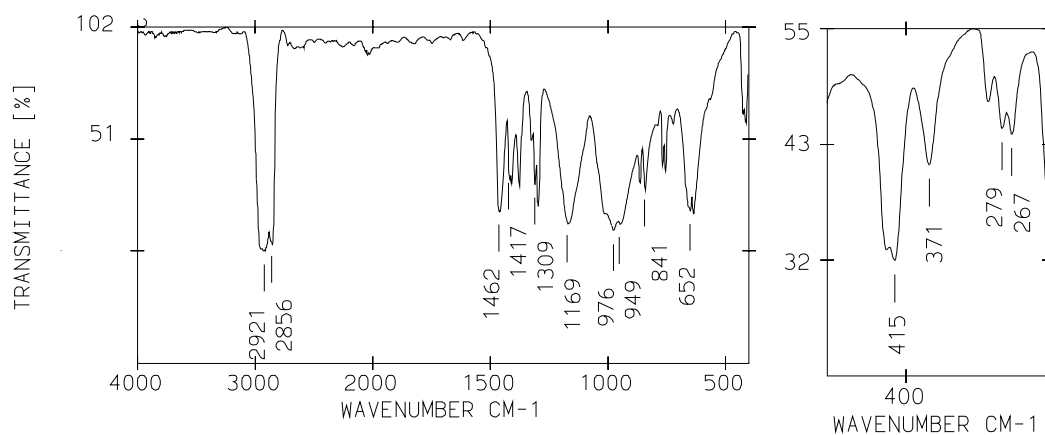


Abbildung 1: IR und FIR-Spektrum von  $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1417	st	$\text{PMe}_3$
1309	st	$\text{PMe}_3$
1169	sst, br	$\nu_{\text{as}}\text{-BNP}$
976	sst, br	$\nu_{\text{s}}\text{-BNP}$
949	sst	$\text{PMe}_3$
723	m	$\text{PMe}_3$
652	sst	$\nu_{\text{as}}\text{-BBr}_2$
415	st	$\nu_{\text{s}}\text{-BBr}_2$

Tabelle 1: Charakteristische Absorptionen von  $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$

Das in Dichlormethan aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei  $-7,4\text{ ppm}$ , das im Bereich für vierfachkoordinierte Boratome [25] liegt und zeigt, daß in Dichlormethanolösung ausschließlich ein Dimer vorliegt. Die im Vergleich zu  $[\text{BBr}_2\text{NMe}_2]_2$  [26] und  $[\text{BCl}_2\text{NPh}_3]_2$  [22] um 10-15 ppm stärkere Abschirmung der Boratome spiegelt die sehr guten Donoreigenschaften des  $\text{NPMe}_3^-$ -Liganden wider. Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man nur ein Signal für beide Phosphorzentren bei  $38,7\text{ ppm}$ . In guter Übereinstimmung dazu findet sich bei einem ähnlichen Komplex des höheren Homologen Aluminium

[24] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1000

[25] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Vol. 14 (Hrsg. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York **1978**

[26] P. Paetzold, H.-J. Hanson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 79

$[\text{Cl}_2\text{AlNPtEt}_3]_2$  [27] ein Signal bei 46,26 ppm. Beide Signale liegen im erwarteten Bereich für  $\mu_2$ -N-brückegebundene Trimethylphosphaniminato-Gruppen [28].

### 1.1.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$

(C. Müller)

Die Titelverbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 723,8(1)$  pm,  $b = 894,2(2)$  pm,  $c = 1305,4(1)$  pm und  $\beta = 92,35(7)^\circ$ . Bei 223,5 K werden 1702 unabhängige Reflexe beobachtet.

$[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$  hat die in Abbildung 2 wiedergegebene zentrosymmetrische Molekülstruktur, in der die beiden Boratome über nahezu gleichlange B–N-Bindungen von 149,9 und 150,9 pm zu einem planaren  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Vierring verknüpft sind. Diese Abstände sind geringfügig kürzer als in den entsprechenden Chloroderivaten  $[\text{BCl}_2(\text{NPR}_3)]_2$  [22] für  $\text{R} = \text{Et}$  mit 151,1 pm und für  $\text{R} = \text{Ph}$  mit 152,6 pm, aber deutlich kürzer als die B–N-Bindungen in den Dimethylamido-Derivaten  $[\text{BX}_2(\text{NMe}_2)]_2$  [29], in denen man für  $\text{X} = \text{F}$  Abstände von 158,5 pm und für  $\text{X} = \text{Cl}$  von 159,1 pm findet. Die N-Atome in  $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$  sind mit einer Winkelsumme von  $356,1^\circ$  nahezu planar umgeben, entsprechend  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung, was die Verkürzung der B–N-Abstände gegenüber den Amidoderivaten [29] mit tetraedrischer Umgebung an den N-Atomen erklärt. Die PN-Bindungslängen sind mit 160,5 pm nur wenig kürzer als die der silylierten Ausgangsverbindung (163 pm [30]) und entsprechen dem Erwartungswert einer Doppelbindung, für den allgemein der Bereich von 156 - 164 pm angesehen wird [31]. Die B–Br-Bindungen an den beiden verzerrt tetraedrisch umgebenen Boratomen sind mit 206,4 und 207,7 pm geringfügig länger als die anderer Bor-Bromo-Komplexe [32, 33] mit tetraedrisch koordinierten

[27] S. Anfang, *Dissertation Universität Marburg* **1997**

[28] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103

[29] H. Hess, *Z. Kristallogr.* **1963**, 118, 361

[30] R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1994**, 43b, 301

[31] L.G. Hoard, R.A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203; A.F. Cameron, N.S. Hair, D.G. Norris, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 221; G.W. Adamson, J.C. Bart, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1452; P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim **1987**.

[32] G. Allegra, E. Benedetti, C. Pedone, S.L. Holt, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 667

[33] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 1460

Boratom, die im allgemeinen B–Br-Abstände im Bereich von 198 - 207 pm haben [34, 35].

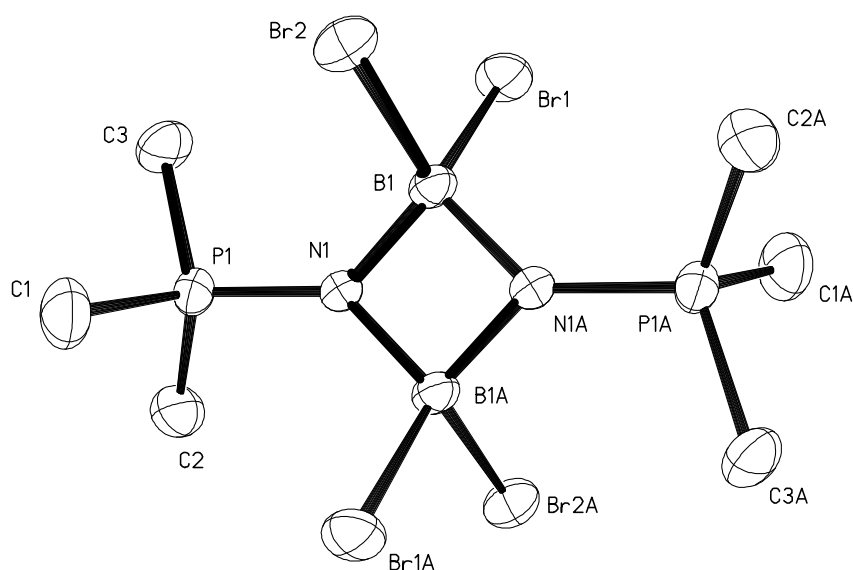


Abbildung 2: Dimere Molekülstruktur von  $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$  (ohne H-Atome)

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B (1) - N (1)	149,9(5)	B (1) - N (1) - B (1a)	87,2(3)
B (1) - N (1a)	150,9(5)	N (1) - B (1) - N (1a)	92,8(3)
N (1) - P (1)	160,5(3)	Br (1) - B (1) - Br (2)	105,5(2)
B (1) - Br (1)	207,7(4)		
B (1) - Br (2)	206,4(4)		
∅ C - P	178,2(5)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$

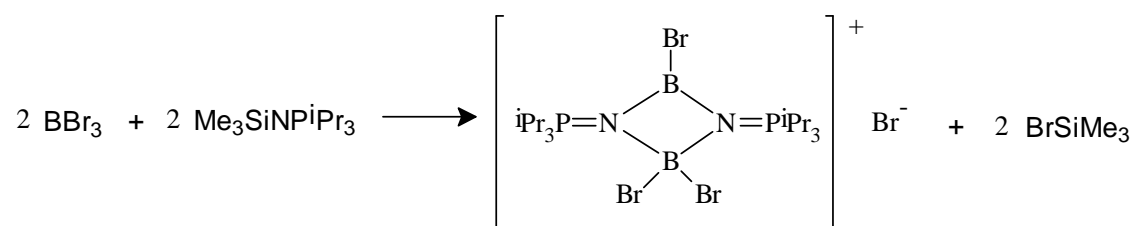
[34] E. Hanecker, T.G. Hodgkins, K. Niedenzu, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 459

[35] T.G. Hodgkins, D.R. Powell, *Acta Crystallogr.* **1992**, 48C, 1260

## 1.2 $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$

### 1.2.1 Darstellung von $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$

Die Umsetzung von Bortribromid mit drei Äquivalenten des iso-Propyl-Derivats  $\text{Me}_3\text{SiNP}^i\text{Pr}_3$  in Dichlormethan bei Zimmertemperatur nimmt einen komplexen Verlauf. Nach Einengen der Reaktionslösung erhält man ein Kristallgemisch, das aus farblosen Nadeln, Platten und Würfeln besteht. Durch die Auslese der Platten ließ sich die Titelverbindung in geringer Menge isolieren und kristallographisch charakterisieren. Die stöchiometrische Verteilung der Liganden (zwei Bromo- und ein Phosphaniminatoligand pro Boratom) ist der oben beschriebenen Verbindung  $[\text{BBr}_2\text{NPMe}_3]_2$  identisch, jedoch wird aufgrund der besseren Donoreigenschaften des  $\text{NP}^i\text{Pr}_3$ -Liganden im Vergleich zum  $\text{NP}^t\text{Et}_3$ -Liganden ein Bromidion aus der hypothetischen Neutralverbindung  $[\text{BBr}_2(\text{NP}^i\text{Pr}_3)]_2$  abgespalten. Es bildet sich die Titelverbindung in Form eines Salzes.



### 1.2.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 817,6 (1) \text{ pm}$ ,  $b = 2198,7 (2) \text{ pm}$ ,  $c = 851,5 (1) \text{ pm}$  und  $\beta = 115,09 (1)^\circ$ . Bei  $193,5 \text{ K}$  werden 4837 unabhängige Reflexe beobachtet.

$[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$  hat ionischen Aufbau. Die Struktur des Monokations ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Im Kation sind die beiden Boratome über paarweise verschieden lange B–N-Bindungen von 144 und 156 pm (jeweils Mittelwerte) zu einem planaren  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Vierring verknüpft. Die beiden kürzeren B–N-Bindungen gehen von dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atom B(1) aus, die längeren von dem verzerrt tetraedrisch koordinierten Atom B(2). Dies entspricht den auch in der Chloroverbindung  $[\text{B}_2\text{Cl}_3(\text{NP}^t\text{Et}_3)_2]^+\text{BCl}_4^-$  [22] angetroffenen Verhältnissen. Die

kürzeren BN-Bindungen haben einen  $\pi$ -Bindungsanteil und sind als 1,5-fach-Bindungen, wie sie auch in Borazinen [36] anzutreffen sind, aufzufassen.

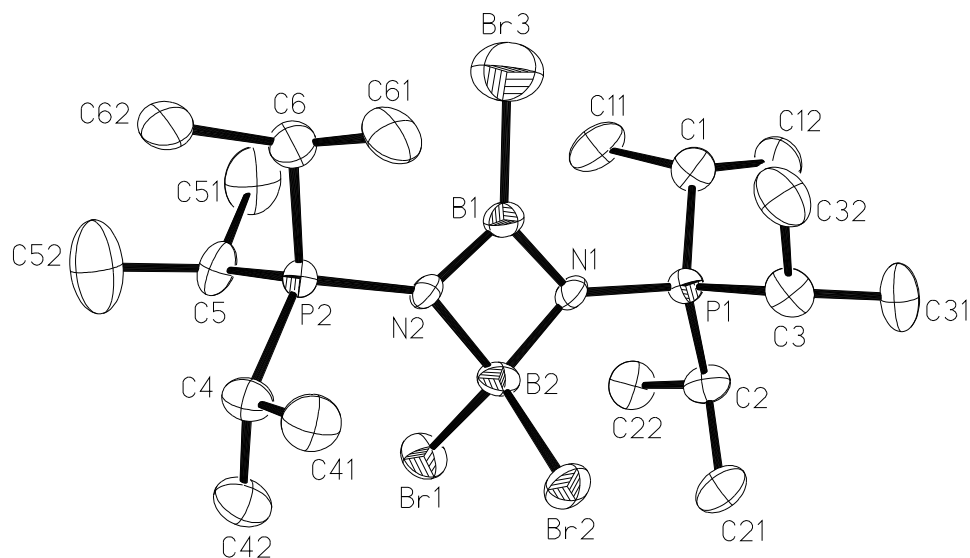


Abbildung 3: Ansicht des Kation  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]^+$  in der Struktur von  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$  (ohne H-Atome)

Das  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ -Ion lässt sich danach auch als Donor-Akzeptor-Komplex auffassen, der durch das Chelatmolekül  $\text{BrB}(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2$  als Donor und  $\text{BBr}_2^+$  als Akzeptor gebildet wird. Solche chelatartig gebundenen N-B-N Liganden sind auch aus neutralen Komplexen von Gruppe-14-Elementen bekannt (Abbildung 4), bei denen Silylene- [37] oder Germylene [38] stabilisiert werden. Vergleichbare Strukturen werden für Lewisbase-Addukte an Diazadiboracyclobutane [39] angenommen.

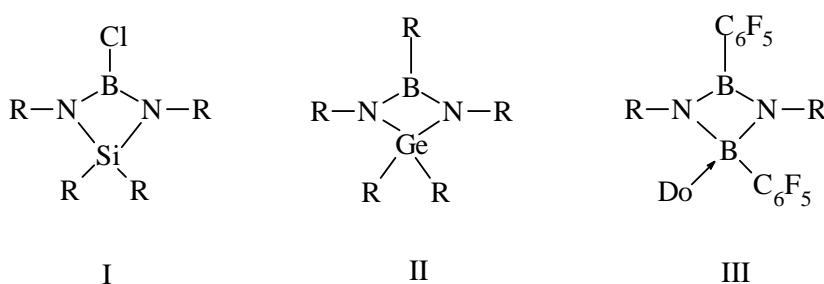


Abbildung 4: Neutrale Komplexe mit NBN-Chelatliganden

- [36] A. Meller, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 51*, 8. Aufl., Ergänzungswerk, Borverbindungen Teil 17, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, **1978**
- [37] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1073
- [38] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1045
- [39] C. Klöforn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1037

Die Bindung B(1)–Br(3) am  $sp^2$ -hybridisierten Boratom ist mit 187 pm noch geringfügig kürzer als in  $BBr_3$  mit 189 pm [40]. Die beiden BBr-Bindungen an B(2) sind mit Abständen von 200 und 203 pm im Mittel etwa 5 pm kürzer als in dem Molekülkomplex  $[BBr_2NPM_e_3]_2$ , worin sich der Ladungseinfluß des Kations von  $[B_2Br_3(N^iPr_3)_2]_2[Br]$  ausdrückt. Dagegen sind die PN-Bindungen mit 164 pm etwas länger als in  $[BBr_2NPM_e_3]_2$ , liegen aber noch im Bereich von Doppelbindungen [31].

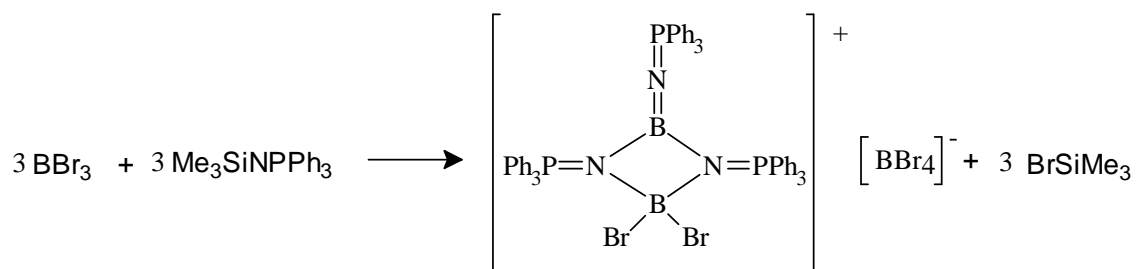
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–Br(3)	187(1)	N(1)–B(1)–N(2)	100,0(8)
B(2)–Br(1)	203(1)	N(1)–B(2)–N(2)	89,9(7)
B(2)–Br(2)	200(1)	B(1)–N(1)–B(2)	85,5(8)
B(1)–N(1)	142(1)	B(1)–N(2)–B(2)	84,5(7)
B(1)–N(2)	145(1)	Br(3)–B(1)–N(1)	130,6(9)
B(1)–N(2)	145(1)	Br(3)–B(1)–N(2)	129,4(8)
B(2)–N(1)	155(1)	Br(1)–B(2)–N(1)	114,1(8)
B(2)–N(2)	156(1)	Br(1)–B(2)–N(2)	112,6(7)
P(1)–N(1)	164,0(8)	Br(2)–B(2)–N(1)	115,8(7)
P(2)–N(2)	164,1(8)	Br(2)–B(2)–N(2)	113,9(8)
P–C	179(1)-183(1)	Br(1)–B(2)–Br(2)	109,4(5)
		B(1)–N(1)–P(1)	134,3(7)
		B(1)–N(2)–P(2)	134,6(7)
		B(2)–N(1)–P(1)	137,6(6)
		B(2)–N(2)–P(2)	138,7(7)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[B_2Br_3(N^iPr_3)_2]_2[Br]$

### 1.3 $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$

#### 1.3.1 Darstellung von $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$

Die Titelverbindung lässt sich in guter Ausbeute durch die Umsetzung von drei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$  mit einem Äquivalent  $\text{BBr}_3$  in siedendem Toluol gewinnen. Das aus der Reaktionslösung ausfallende gelbe Rohprodukt kann leicht aus Dichlormethan umkristallisiert werden, wobei man das Reinprodukt als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Platten erhält.

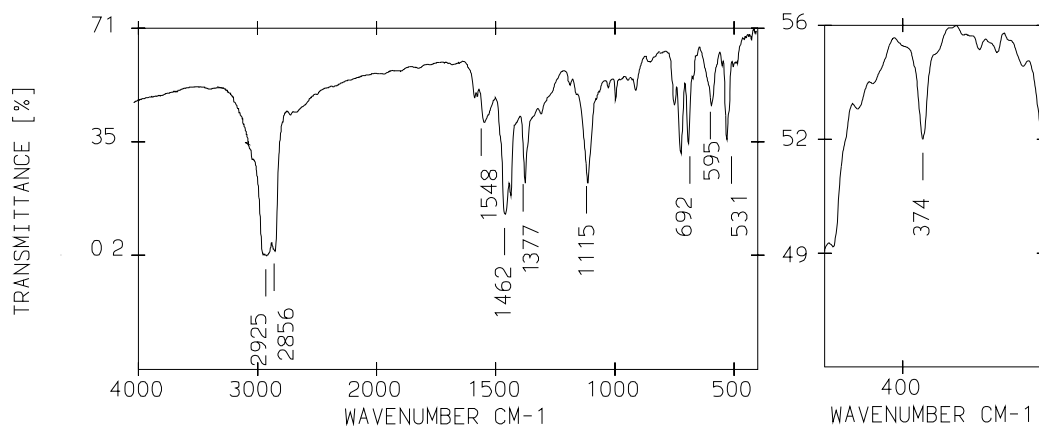


Das Salz löst sich leicht in polaren, aprotischen organischen Solventien und nicht in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die beabsichtigte Substitution aller drei Bromoliganden am Boratom konnte unter diesen Bedingungen nicht erreicht werden.

#### 1.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$

Im IR-Spektrum von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$  treten zwei BNP-Schwingungsbanden auf, die die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der  $\text{NPPh}_3$ -Gruppen ( $\mu_2$ -brückengebundenen und lineare  $\text{B}=\text{N}=\text{P}$ -Anordnung) widerspiegeln. Die sehr kurzweilig bei  $1548 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande wird als antisymmetrische Steckschwingung der exocyclisch gebundenen  $\text{B}=\text{NPPh}_3$ -Gruppe zugeordnet. Bei  $1115 \text{ cm}^{-1}$  tritt  $\nu_{\text{as}}\text{-BNP}$  der beiden  $\mu_2$ -brückengebundenen  $\text{NPPh}_3$ -Gruppen auf. Beide Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden der isotypen Verbindung  $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_3][\text{BCl}_4]$ , bei der die entsprechenden Banden bei  $1521$  bzw.  $1144 \text{ cm}^{-1}$  auftreten [22]. Eine starke und relativ breite Bande bei  $595 \text{ cm}^{-1}$  wird im Einklang mit anderen spektroskopischen Erfahrungen [41] der dreifach entarteten Valenzschwingung des  $\text{BBr}_4^-$ -Anions zugeordnet. Unter ihr verbirgt sich möglicherweise  $\nu_{\text{as}} \text{ BBr}_2$  des Kations von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$ , dessen symmetrische  $\text{BBr}_2$ -Valenzschwingung sicher bei  $374 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden kann. Die Banden der  $\text{PPh}_3$ -Reste sind im Vergleich zum Edukt [24] weitgehend lagekonstant.

[41] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York 1981

Abbildung 5: IR und FIR-Spektrum von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3][\text{BBr}_4]$ 

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1548	m	$\nu_{\text{as}} \text{BNP}$ (exocyclisch)
1115	sst	$\nu_{\text{as}} \text{BNP}$ ( $\mu^2$ -verbrück.)
692	st	$\text{PPh}_3$
595	st	$\text{F}_2 [\text{BBr}_4]^-$
531	st	$\text{PPh}_3$
374	s	$\nu_{\text{s}} \text{BBr}_2$

Tabelle 4: Charakteristische Absorptionen von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3][\text{BBr}_4]$ 

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung weist drei Signale auf, deren Zuordnung leicht fällt. Das beobachtete Signal bei -24,1 ppm wird allen Erfahrungen [42] nach dem  $\text{BBr}_4^-$ -Anion zugeordnet. Die beiden Signale bei 5,3 ppm (vierfach koordiniertes Boratom) und 19,0 ppm (dreifach koordiniertes Boratom) werden den beiden Boratomen des Monokations zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen entsprechen gut den bei  $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_3][\text{BCl}_4]$  [22] und  $[\text{B}_2(\text{NP}^i\text{Et}_3)_4][\text{Br}]_2$  [s.u.] angetroffenen Verhältnissen.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung treten zwei Signale bei 36,2 ppm und bei 28,2 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2 auf, was die Zuordnung unzweifelhaft macht. Die Tieffeldverschiebung der exocyclisch gebundenen  $\text{NPPH}_3^-$ -Gruppe ist im Vergleich zu  $[\text{B}_2(\text{NP}^i\text{Et}_3)_4][\text{Br}]_2$  [siehe Seite 19] um ca. 25 ppm geringer, was auf die veränderten elektronischen Eigenschaften der Reste R (Ph versus Et) am Phosphoratom und die nur einfach positive Ladung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3][\text{BBr}_4]$  zurückzuführen ist.

[42] J.S. Hartmann, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1237; W. Haubold, *Habilitationsschrift*, Univ. Stuttgart 1975; C. Schmalbach, J. Ahmed, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1414; R.J. Thompson, C.J. Davis, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1465



### 1.3.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$

(N. Faza)

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1025,7 (1) \text{ pm}$ ,  $b = 1496,1 (3) \text{ pm}$ ,  $c = 1807,0 (3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 85,09 (2)^\circ$ ,  $\beta = 82,09 (1)^\circ$  und  $\gamma = 82,72 (2)^\circ$ . Bei  $223,5 \text{ K}$  werden 9199 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die Titelverbindung hat einen Aufbau aus getrennten Ionen; in Abbildung 6 ist die Struktur des Monokations wiedergegeben. Das  $[\text{BBr}_4]^-$ -Ion ist in zwei Positionen fehlgeordnet, die annähernd spiegelsymmetrisch zueinander liegen. Die Verfeinerung mit einem „Splitatom“-Modell führte zu mäßigen R-Werten  $wR_2 = 0,252$  und  $R = 0,086$ . Dies liegt z.T. an der schwachen Streukraft des Kristalls. Offenbar wird aber auch die tatsächliche Elektronendichte-Verteilung des fehlgeordneten Anions nicht optimal im Modell beschrieben. Deshalb wurde nach der „Back-Fourier-Transform“-Methode [43] der Beitrag dieses Strukturbereichs auf die Strukturfaktoren berechnet und vom Datensatz subtrahiert [44]. Danach sanken für die Verfeinerung der Kationenstruktur die R-Werte auf  $wR_2 = 0,162$  und  $R = 0,065$ , die Standardabweichungen verbesserten sich um mindestens  $1/3$ . Die in der Tabelle 5 und im Anhang aufgeführten Werte beziehen sich auf diese Verfeinerung.

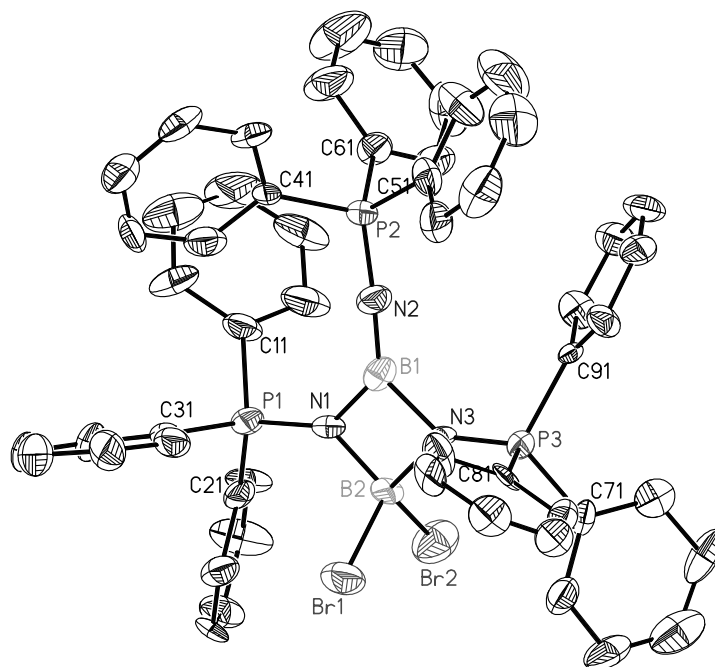


Abbildung 6: Ansicht des  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]^+$ -Ions (ohne H-Atome)

[43] P. van der Sluis, A.L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(2)–Br(1)	206,9(10)	N(1)–B(1)–N(2)	134,5(8)
B(2)–Br(2)	201,9(11)	N(1)–B(1)–N(3)	93,5(7)
B(1)–N(1)	149,3(11)	N(2)–B(1)–N(3)	132,0(8)
B(1)–N(2)	134,1(11)	N(1)–B(2)–N(3)	92,4(6)
B(1)–N(3)	151,9(10)	N(1)–B(2)–Br(1)	112,3(6)
B(2)–N(1)	150,8(11)	N(1)–B(2)–Br(2)	116,9(6)
B(2)–N(3)	153,1(10)	N(3)–B(2)–Br(1)	111,8(6)
P(1)–N(1)	159,6(6)	N(3)–B(2)–Br(2)	114,6(6)
P(2)–N(2)	153,9(7)	Br(1)–B(2)–Br(2)	108,2(4)
P(3)–N(3)	160,2(6)	B(1)–N(1)–B(2)	87,8(6)
P–C	178,5(7)-180,6(8)	B(1)–N(3)–B(2)	86,1(6)
		B(1)–N(1)–P(1)	137,4(5)
		B(2)–N(1)–P(1)	134,7(5)
		B(1)–N(2)–P(2)	173,6(7)
		B(1)–N(3)–P(3)	136,8(6)
		B(2)–N(3)–P(3)	136,4(5)
		N–P–C	108,7(4)-114,4(3)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$ 

Das Kation  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]^+$  enthält einen nahezu quadratischen  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Vierring, der mit zwei der drei Phosphaniminato-Gruppen  $\text{NPPh}_3^-$  gebildet wird. Die vier B–N-Bindungen des Ringes sind im Gegensatz zur Struktur von  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2][\text{Br}]$  mit Abständen von 149,3 - 153,1 pm nur wenig voneinander verschieden, obwohl auch in der Titelverbindung ein Boratom  $\text{sp}^2$ - und das andere  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist. Der Grund hierfür liegt in der sehr kurzen Bindung von nur 134,1 pm, die B(1) mit N(2) des terminal gebundenen Phosphaniminato-Liganden eingeht, der das  $p_z$ -Orbital des Atoms B(1) offenbar völlig beansprucht.

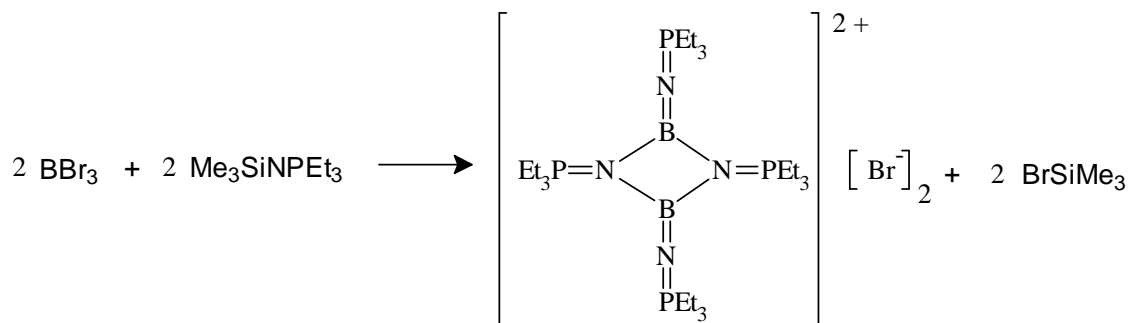
Bemerkenswert ist die wie in  $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$  [siehe Seite 20] nahezu lineare Bindungsachse B(1)–N(2)–P(2) mit einem Winkel von 173,6°. Nur wenig kleiner ist der BNP-Winkel in der entsprechenden Ligandengruppe des  $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{N}^i\text{Pr}_3)_3]^+$ -Ions mit 165,3°. Der Bindungsmodus der Achse BNP in der Titelverbindung läßt sich daher wie in  $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$  als delokalisierte ( $p_\pi p_\pi$ )-Bindung gemäß  $[\text{B}]=\text{N}=\text{PR}_3$  beschreiben. Die beiden B–Br-Bindungen an B(2) sind mit 201,9 und 206,9 pm deutlich voneinander verschieden. Ihr Mittelwert ist etwas länger als die entsprechenden Abstände in  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2][\text{Br}]$ , so daß sich in der Titelverbindung die bindungsverstärkende positive Ladung stärker auf die peripheren Phenylgruppen zu verteilen scheint.

[44] G.M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.

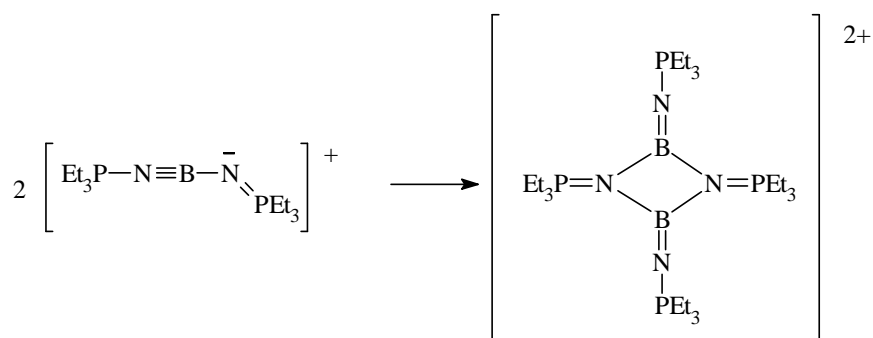
## 1.4 $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$

### 1.4.1 Darstellung von $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$

Um eine Substitution aller Bromatome des Bortribromids zu erreichen, wurde das Ethyl-Derivat  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  eingesetzt und unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Hierbei entsteht in guter Ausbeute das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{OEt}_2$  kristallisierbare ionische  $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$ , in dem die beiden Boratome des Dikations trigonal planar von drei N-Atomen der  $\text{NPEt}_3^-$ -Gruppen umgeben sind. Die Titelverbindung bildet farblose, feuchtigkeitsempfindliche, faserige Platten, die mäßig gut in Dichlormethan löslich sind. Die in das Kristallgitter eingelagerten Dichlormethanmoleküle werden unter vermindertem Druck rasch abgegeben.



Mit Blick auf die ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung von Aminoiminoboranen [45], läßt sich das Dikation der Titelverbindung als Dimerisierungsprodukt eines Amino-imino-boriniumions [46] auffassen:



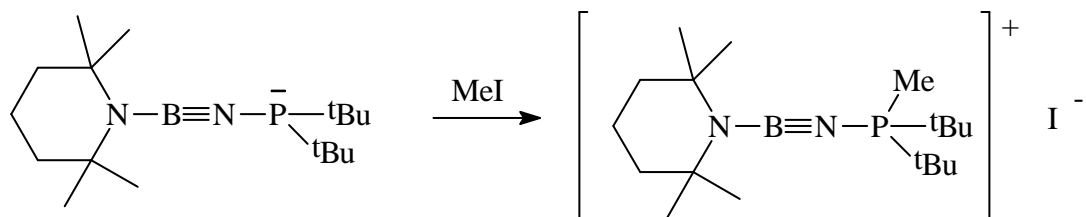
Bei ersten Versuchen der Darstellung von Boriniumkationen aus Diaminohalogenoboranen durch Abstraktion eines Halogenidions wurden unlösliche Feststoffe gebildet, deren IR-Spektren keine für Iminoborane typischen  $\nu_{\text{as}}\text{B}=\text{N}$  Signale um  $1900 \text{ cm}^{-1}$  aufwiesen. Die Autoren postulieren eine Di- oder Trimerisierung der Boriniumionen zu ionischen BN-Vier- oder Sechsringen [47]. In früheren Arbeiten

[45] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664; *Int. Ed. Eng.* **1988**, 27, 1603

[46] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 399

[47] J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 716

konnte ein monomer stabiles Phosphonioiminoboriniumion durch oxidative Addition von Methyljodid an ein Aminoiminoboran erhalten werden [48]:



#### 1.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[B_2(NPEt_3)_4][Br]_2$

Im IR-Spektrum von  $[B_2(NPEt_3)_4][Br]_2$  lassen sich die beiden für Zentrosymmetrie des Kations aktiven BNP-Valenzschwingungen des Gegentaktyps, die von den brückegebundenen  $NPEt_3^-$ -Gruppen herrühren, mit ähnlichen Frequenzlagen wie in  $[Br_2BNPMe_3]_2$ , nämlich bei  $1166$  und  $1042\text{ cm}^{-1}$ , als intensive Banden sicher zuordnen. Für die exocyclisch gebundenen  $NPEt_3^-$ -Gruppen beobachtet man nur  $\nu_{as}$  BNP des Gegentaktyps, die wegen der linearen Achse BNP (s.u.) sehr stark mit  $\nu_s$  BNP gekoppelt ist, sehr kurzwellig bei  $1513\text{ cm}^{-1}$  als ebenfalls sehr intensive Bande. Dagegen konnte eine sichere Zuordnung des IR-aktiven Gegentaktyps  $\nu_s$  BNP dieser Gruppen nicht erfolgen. Die Banden der  $PEt_3$ -Gruppen werden durch die zweifach positive Ladung  $60\text{--}80\text{ cm}^{-1}$  kurzwellig verschoben. Unter Annahme lokaler  $D_{2h}$ -Symmetrie des BN-Rings sind drei IR-aktive Ringschwingungen zu erwarten. Die beiden ebenen Deformationsschwingungen sind mit den NP-Schwingungen gekoppelt. Die verbleibende nichtebene Deformationsschwingung der Rasse  $B_{3u}$  wird der intensiven Bande bei  $374\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

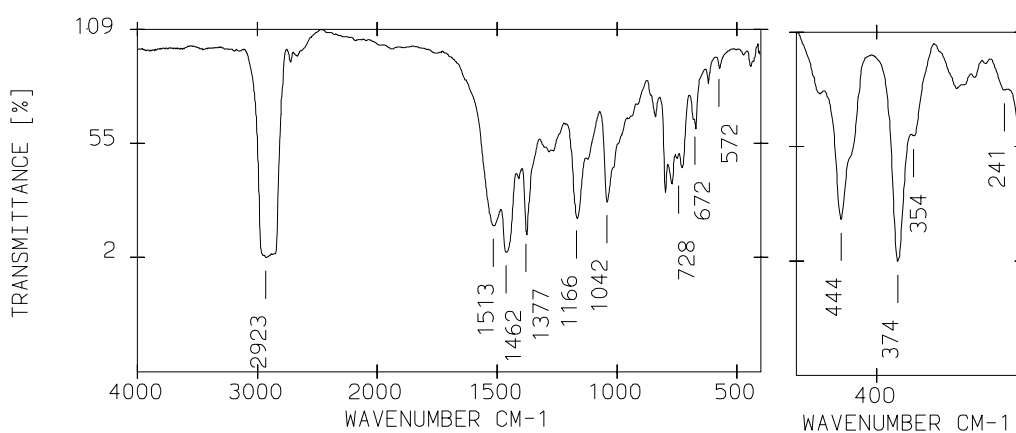


Abbildung 7: IR-und FIR-Spektrum von  $[B_2(NPEt_3)_4][Br]_2$

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Zuordnung
1513	sst	$\nu_{\text{as}}$ BNP (exocyclisch)
1166	sst	$\nu_{\text{as}}$ BNP ( $\mu^2$ -verbrück.)
1042	sst	$\nu_{\text{s}}$ BNP ( $\mu^2$ -verbrück.)
800	st	PEt <sub>3</sub>
771	st	PEt <sub>3</sub>
672	m	PEt <sub>3</sub>

Tabelle 6: Charakteristische Absorptionen von [B<sub>2</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Br]<sub>2</sub>

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Titelverbindung zeigt nur ein einzelnes, breites Signal bei 21,1 ppm, was gut mit Erfahrungswerten [25] zahlreicher anderer Verbindungen mit trigonal-planar von drei N-Atomen umgebenen Boratomen übereinstimmt. Die doppelte positive Ladung wirkt sich nicht in einer Entschirmung der Boratome aus. Offensichtlich tragen die guten Donoreigenschaften der NPEt<sub>3</sub><sup>-</sup>-Liganden dazu bei, daß die Elektronendichte an den Boratomen nicht verringert wird.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Resonanzen etwa gleicher Intensität. Das Signal bei 32,8 ppm läßt sich in guter Übereinstimmung mit [Br<sub>2</sub>BNPMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> den NPEt<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen mit Brückenfunktion zuordnen. Das Signal der exocyclisch gebundenen NPEt<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen bei 61,4 ppm weist eine deutliche Entschirmung der Phosphorzentren auf, die damit den Charakter eines Phosphoniumions haben [49]. Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde läßt sich das Dikation formal gemäß Abb.: A darstellen.

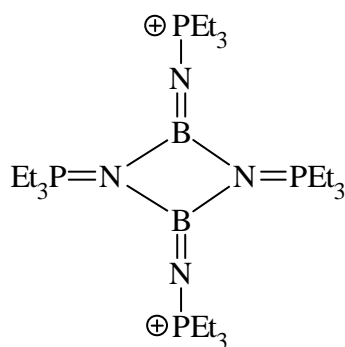


Abb.: A

[49] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3*; <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie **1993** Thieme Verlag Stuttgart-New York

### 1.4.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4][\text{Br}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

(C. Müller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1946,1$  (3) pm,  $b = 1180,3$  (1) pm,  $c = 2311,3$  (2) pm und  $\beta = 101,02$  (1)°. Bei 223,5 K werden 3611 unabhängige Reflexe beobachtet.

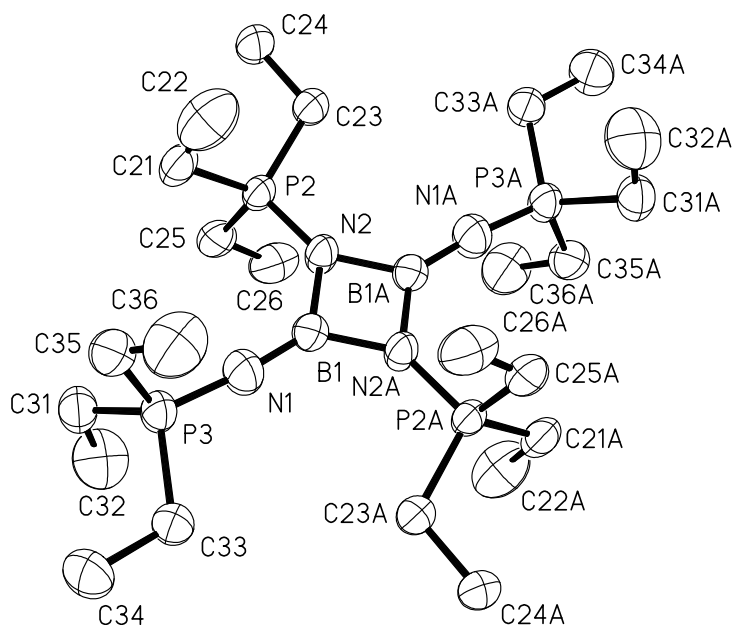


Abbildung 8: Ansicht des Dikations  $[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4]^{2+}$  in der Struktur von  $[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4][\text{Br}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ohne H-Atome)

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	133,5(5)	N(1)–B(1)–N(2)	134,0(4)
B(1)–N(2)	149,6(6)	N(2)–B(1)–N(2A)	92,0(3)
B(1)–N(2A)	149,5(6)	B(1)–N(2)–B(1A)	88,0(3)
N(1)–P(3)	154,8(4)	B(1)–N(1)–P(3)	174,6(4)
N(2)–P(2)	161,7(4)	B(1)–N(2)–P(2)	132,7(3)
P–C	176,5–179,9(4)	B(1A)–N(2)–P(2)	138,4(3)
		N–P–C	109,1–112,8(2)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4][\text{Br}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4][\text{Br}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  besteht aus zentrosymmetrischen Dikationen  $[\text{B}_2(\text{NPet}_3)_4]^{2+}$ , Bromidionen und in das Gitter eingelagerten Dichlormethanmolekülen ohne erkennbare bindende Wechselwirkungen. In dem Dikation (Abbildung 8) sind die beiden Boratome über die N-Atome zweier  $\text{NPet}_3^-$ -Gruppen

zu einem planaren  $B_2N_2$ -Vierring mit B–N-Abständen von 149,6 pm verknüpft, die innerhalb der Standardabweichungen gleichlang sind. Sie sind damit praktisch gleich lang wie in dem dimeren Molekülkomplex  $[Br_2BNPMe_3]_2$  und sogar noch etwas länger als in dem dimeren Monokation  $[B_2Br_3(NP^iPr_3)_2]^+$ . Die zweifach positive Ladung des Kations der Titelverbindung übt daher keinen Einfluß auf die Ringbindungen aus.

Sehr kurz sind allerdings die beiden BN-Bindungen der exocyclisch gebundenen  $NPt_3^-$ -Gruppen mit 133,5 pm, die damit noch kürzer sind als der Erwartungswert einer BN-Doppelbindung von etwa 140 pm [40]. Ähnlich kurze BN-Bindungen wurden für die exocyclisch gebundenen  $NPR_3^-$ -Gruppen in  $[B_2Cl_2(NP^iPr_3)_3][BCl_4]$  [22] und  $[B_2Br_2(NPPh_3)_3][BBr_4]$  (s.o.), sowie in Dibromoboryl–(bromo–2,2,6,6–tetramethylpiperidinoboryl)– $t$ Butylamin [33] gefunden. Die mit  $174,6^\circ$  nahezu gestreckte Bindungsachse B(1)–N(1)–P(3) ist für Phosphaniminato-Komplexe von Hauptgruppenelementen ungewöhnlich, in denen ENP-Bindungswinkel zwischen  $120$  und  $150^\circ$  dominieren [28]. Der Bindungsmodus der Achse BNP in der Titelverbindung läßt sich daher als delokalisierte ( $p\pi p\pi$ )-Bindung gemäß **A** beschreiben [Seite 2]. Hierfür sprechen auch die kurzen PN-Abstände der beiden terminalen  $NPt_3^-$ -Gruppen, die mit 154,8 pm am unteren Ende des für PN-Doppelbindungen angesehenen Bereiches von 156 - 164 pm [31] liegen. Die PN-Bindungen der beiden brückengebundenen  $NPt_3^-$ -Gruppen sind mit 161,7 pm deutlich länger und entsprechen den auch in den oben beschriebenen Verbindungen gefundenen Abständen. Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, kristallisiert die Titelverbindung schichtweise aus Kationen mit dazwischenliegenden Lagen aus Bromidanionen und Lösungsmittelmolekülen.

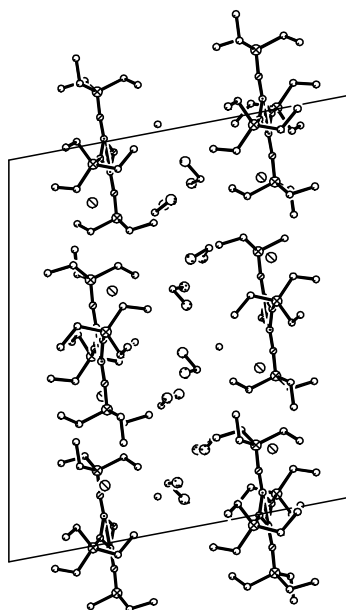


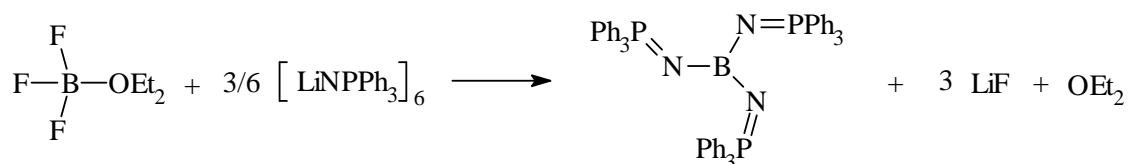
Abbildung 9: Wiedergabe der Packungsverhältnisse von  $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$



## 1.5 B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

### 1.5.1 Darstellung von B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Ergebnisse der Experimente von Umsetzungen der Bortrihalogenide mit silylierten Phosphanimininen zeigen, daß trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur und Steigerung der Lewisbasizität des Stickstoffatoms (durch den Wechsel der organischen Reste am P-Atom) keine vollständige Substitution der Halogenoliganden durch Phosphaniminatoliganden erreicht werden konnte. Um dieses Ziel trotzdem zu erreichen, wurde eine Reaktion mit einem lithiierten Phosphanimin durchgeführt. Vorteile dieser Variante der Darstellung von Phosphaniminatokomplexen ist der größere Energiegewinn bei der Bildung des Nebenprodukts Lithiumfluorid im Vergleich zu Trimethylsilylfluorid.



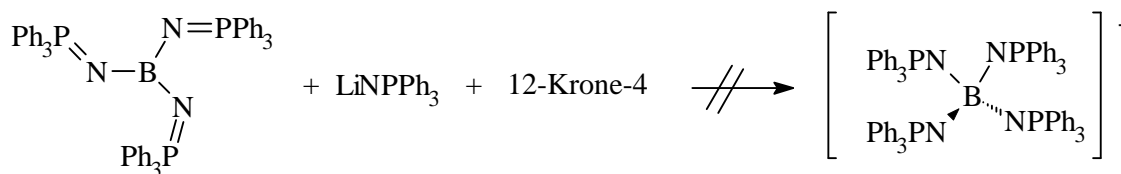
Gemäß der Reaktionsgleichung wurde ein Äquivalent BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> mit drei Äquivalenten der im Festkörper hexameren Verbindung LiNPPh<sub>3</sub> [50] in Toluol umgesetzt. Schon bei Zimmertemperatur reagiert LiNPPh<sub>3</sub> mit dem unreaktivsten der Bortrihalogenid unter vollständiger Substitution aller Fluoridliganden zum gewünschten homoleptischen Komplex B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Auch die zahlreichen Phosphaniminatokomplexe von Hauptgruppenelementen [28] enthalten nur einen homoleptischen Vertreter, nämlich die Zinnverbindung Sn(NPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [51].

Die Titelverbindung kristallisiert unter Einschluß von 0,5 Äquivalenten Toluol pro Formeleinheit in farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Tafeln, die sich gut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und nur wenig in n-Pentan lösen. Die mäßige Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen läßt sich durch Erwärmen deutlich steigern

Versuche, die Titelverbindung durch ein zusätzliches Äquivalent LiNPPh<sub>3</sub> zum Anion [B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> umzusetzen, scheiterten auch unter Verwendung von 12-Krone-4 und mehrstündigem Erwärmen auf 110°C. In der Reaktionslösung wurden bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur die Signale der Edukte beobachtet.

[50] S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck

[51] M. Veith, H. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 161



### 1.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$

Im IR-Spektrum von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$  findet man zwei BN-Valenzschwingungen bei 1481 und 1435  $\text{cm}^{-1}$ . Da im Festkörper  $\text{C}_3$ -Symmetrie nur annähernd erreicht wird, beobachtet man eine Aufspaltung der für eine  $\text{C}_3$ -Symmetrie erwarteten doppelt entarteten antisymmetrischen Valenzschwingung der zentralen  $\text{BN}_3$ -Einheit. Ein solcher Effekt wird auch im IR-Spektrum der Borsäure ( $\text{C}_3\text{h}$ ) beobachtet, in dem zwei Banden bei 1440 und 1365  $\text{cm}^{-1}$  der Rasse  $\text{E}'$  zugeordnet werden [52]. Die Lage der Banden ist in Vergleich zu Tris(dimethylamino)boran [53] um etwa 100  $\text{cm}^{-1}$  kurzwellig verschoben. Bei gleichen BN-Bindungslängen [54] beider Verbindungen ist der Grund der Frequenzverschiebung in der besseren  $\pi$ -Überlappung in der Titelverbindung zu suchen. Die Verdrillung der BN- $\pi$ -Bindung beträgt hier im Mittel nur 23°, in Tris(dimethylamino)boran werden hingegen 37° [55] beobachtet. Im Falle von koplanar angeordneten N-Liganden wie bei Bis(dimethylamino)methylboran [56] werden kürzerwellig liegende BN-Valenzschwingungen bei 1510  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

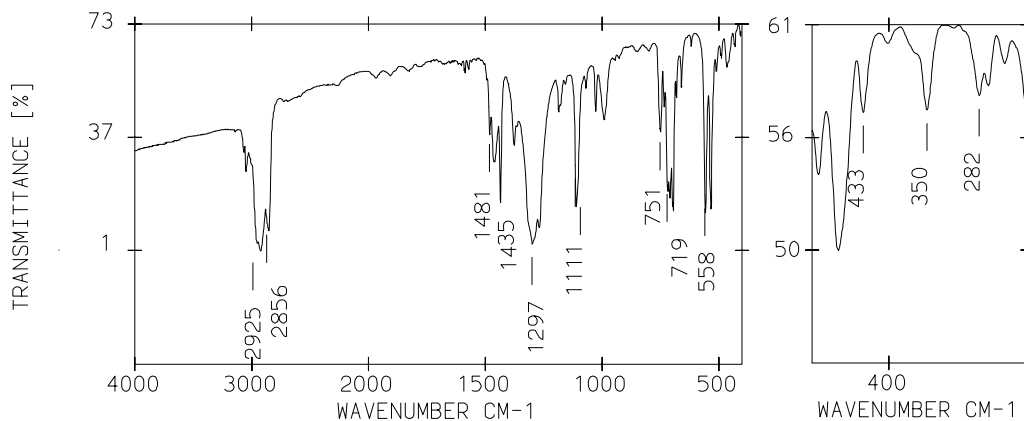


Abbildung 10: IR- und FIR-Spektrum von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$

- [52] J. R. Durig, W. H. Green, A. L. Marston, *J. Mol. Struct.* **1968**, 2, 19
- [53] H. J. Becher, H. T. Baechle, *Z. Phys. Chem.* **1966**, 48, 359
- [54] N. H. Clark, G. A. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969** 1082
- [55] H. Nöth, *Z. Naturforsch* **1983**, 38b, 692
- [56] J. Goubeau, E. Bessler, D. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 285

Für  $C_3$ -Symmetrie wird je eine IR-aktive NP-Valenzschwingungen der Rasse A und E erwartet. Durch die tatsächlich niedrigere Symmetrie wird die Entartung der E-Schwingung aufgehoben, so daß insgesamt drei NP-Valenzschwingungen beobachtet werden. Sie finden sich im Spektrum als intensive Banden bei 1297, 1268 und 1111  $\text{cm}^{-1}$ . Die Lagen der NP-Banden stehen in guter Übereinstimmung mit Erfahrungen bei den oben und in früheren Arbeiten [22] beschriebenen Phosphaniminatokomplexen des Bors. Weitere charakteristische Banden lassen sich den inneren Schwingungen der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen zuordnen.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1481	m	$\nu_{\text{as}}\text{-BN}_3$
1435	st	$\nu_{\text{as}}\text{-BN}_3$
1297	sst	$\nu\text{-NP}$
1268	sst	$\nu\text{-NP}$
1185	w	$\beta\text{-CH}$
1155	w	$\beta\text{-CH}$
1111	st	$\nu\text{-NP}$
1070	w	$\beta\text{-CH}$
1027	w	$\beta\text{-CH}$
990	m	$\text{PPh}_3$
719	st	$\text{PPh}_3$
708	st	$\text{PPh}_3$
697	st	$\text{PPh}_3$
558	st	$\text{PPh}_3$
534	st	$\text{PPh}_3$
465	w	$\text{PPh}_3$

Tabelle 8: Charakteristische Absorbtionen von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 28,0 ppm, was den Erwartungen für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Bor-Stickstoff-Verbindungen entspricht, deren Resonanzen allgemein im Bereich von 33 - 22 ppm erwartet werden [25]. Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei 1,1 ppm auf, das zwischen den Werten für  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$  (1,5 ppm) [57] und  $\text{LiNPPh}_3$  (-3,2 ppm) liegt [58]. Die homoleptische Verbindung des Samariums,  $[\text{Sm}(\text{NPPh}_3)_3]$ , zeigt mit 16,92 ppm [27] hingegen eine größere Entschirmung der Phosphorzentren, was auf den vermutlich pyramidalen Aufbau der Verbindung zurückzuführen ist.

[57] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch* **1974**, 29b, 328

[58] H.-J. Christau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515

### 1.5.3 Kristallstrukturanalyse von $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2147,8$  (3) pm,  $b = 978,5$  (2) pm,  $c = 2423,8$  (2) pm und  $\beta = 114,11$  (1)°. Bei 200 K werden 5845 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die monomere Molekülverbindung kristallisiert mit 0,5 Einheiten Toluol pro Formeleinheit, wobei die Toluolmoleküle um ein Inversionszentrum fehlgeordnet sind. Es lassen sich zwei Splitpositionen für die Methylgruppe mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinern.  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$  kristallisiert ohne kristallographische Lagesymmetrie, jedoch wird annähernd  $\text{C}_3$ -Symmetrie erreicht. Das Boratom ist planar von den N-Atomen der drei Phosphaniminato-Gruppen mit nur wenig verschieden langen B–N-Abständen (Tabelle 9) von im Mittel 144,7 pm umgeben, was den B–N-Bindungslängen in homoleptischen Trisamiden des Bors [59,60] entspricht. Die Phosphoratome sind gleichsinnig aus der  $\text{BN}_3$ -Ebene herausgedreht, wenn auch in etwas verschiedenem Ausmaß (Abbildung 11).

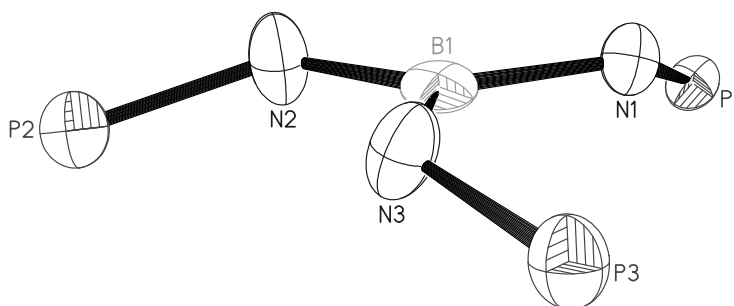


Abbildung 11: Ansicht der  $\text{BN}_3$ -Ebene mit ausgelenkten P-Atomen von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$

- 
- [59] D. Mannig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan, J.W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 1
- [60] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 87

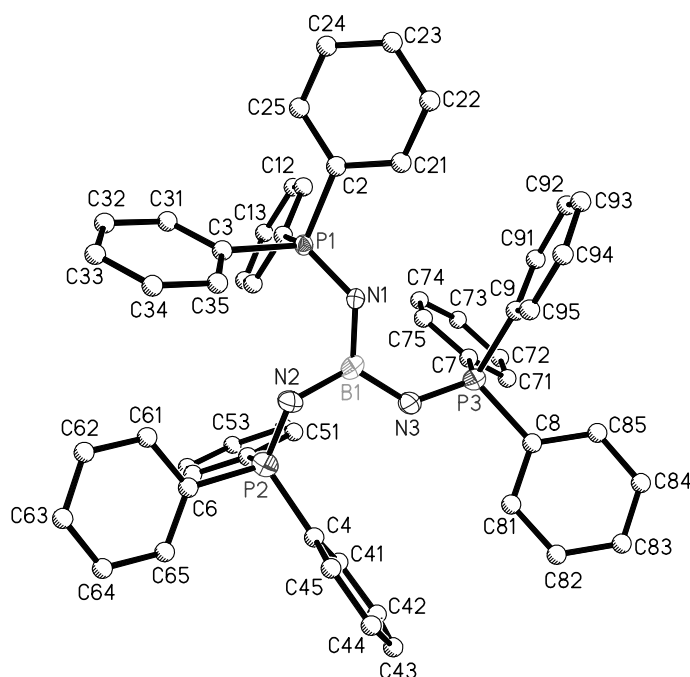


Abbildung 12: Ansicht der Molekülstruktur von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3$  (ohne H-Atome)

Dies zeigen die verschieden großen Diederwinkel zwischen der  $\text{BN}_3$ -Ebene und den Ebenen  $\text{B1-N1-P1}$  ( $29^\circ$ ),  $\text{B1-N2-P2}$  ( $23^\circ$ ) und  $\text{B1-N3-P3}$  ( $17^\circ$ ). Die drei  $\text{BNP}$ -Bindungswinkel sind hingegen mit Werten von  $130,7$  bis  $133,6^\circ$  (Tabelle 9) nur wenig voneinander verschieden. Dies trifft auch für die  $\text{PN}$ -Bindungen zu, die im Mittel mit  $154,9$  pm am unteren Ende des für Doppelbindungen angesehenen Bereiches von  $155$  bis  $164$  pm liegen [61] und damit im Vergleich zu Phosphaniminato-Komplexen, die sich von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  ableiten [22,62], auffallend kurz sind.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [ $^\circ$ ]
$\text{B(1)-N(1)}$	$143,1(7)$	$\text{N(1)-B(1)-N(2)}$	$120,1(5)$
$\text{B(1)-N(2)}$	$145,7(8)$	$\text{N(1)-B(1)-N(3)}$	$120,7(6)$
$\text{B(1)-N(3)}$	$145,1(7)$	$\text{N(2)-B(1)-N(3)}$	$119,2(6)$
$\text{P(1)-N(1)}$	$155,0(4)$	$\text{B(1)-N(1)-P(1)}$	$131,0(4)$
$\text{P(2)-N(2)}$	$154,4(4)$	$\text{B(1)-N(2)-P(2)}$	$133,6(4)$
$\text{P(3)-N(3)}$	$155,2(5)$	$\text{B(1)-N(3)-P(3)}$	$130,7(5)$
$\text{P-C}$	$180,0 - 183,0(6)$		

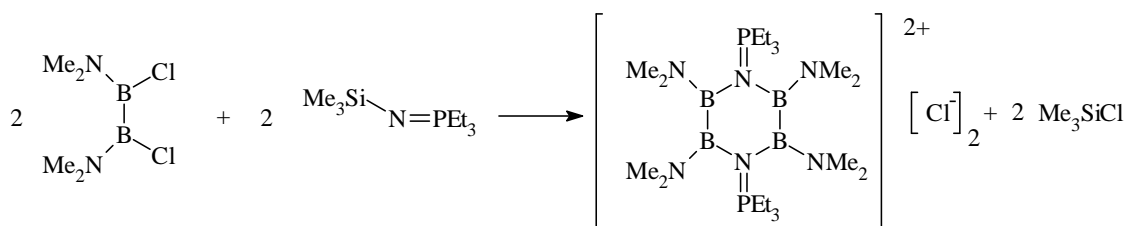
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{B}(\text{NPPh}_3)_3 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$

[61] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1987.

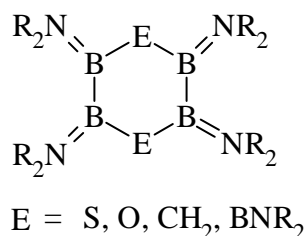
## 1.6 $\{[B_2(NMe_2)_2]_2(NPEt_3)_2\}[Cl]_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$

### 1.6.1 Darstellung von $\{[B_2(NMe_2)_2]_2(NPEt_3)_2\}[Cl]_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$

Bei der Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)1,2-dichlorodiboran-4 mit  $Me_3SiNPEt_3$  in Dichlormethan bei Zimmertemperatur erhält man die Titelverbindung in guten Ausbeuten als farbloses Salz. Einkristalle werden durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus wenig Dichlormethan als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Nadeln erhalten. Die Titelverbindung ist in polaren Solventien gut, in gesättigten Kohlenwasserstoffen hingegen nicht löslich. Im Vakuum wird das in die Kristalle eingelagerte Dichlormethan vollständig abgegeben.



Offenkettige Verbindungen mit einer zentralen B-B-Hantel sind seit langem bekannt und gut strukturell untersucht [63]. Vertreter mit Diboreinheiten in Ringsystemen treten häufig in der Boran- und Heteroboran-Clusterchemie auf.



Weniger Beispiele hingegen sind für einfache Monocyclen mit Bor-Bor-Bindungen bekannt. In früheren Arbeiten wird über Sechsringe mit zwei Diboreinheiten die über Methylen- [64, 65], Chalkogeno- [66, 67], oder Borbrücken [68] verknüpft sind,

- 
- [62] M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1567
- [63] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429
- [64] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 595; *Int. Ed. Eng.* **1984**, 23, 608
- [65] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 658
- [66] H. Nöth, H. Fusstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 342
- [67] W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Organometallics* **1997**, 16, 2276
- [68] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 481; *Int. Ed. Eng.* **1980**, 19, 482

sogenannter 1,2,4,5-Tetraborinane, berichtet. Die Titelverbindung ist das erste Beispiel für eine Verknüpfung von Diboreinheiten mittels N-Brücken und zugleich auch der erste Phosphaniminatokomplex einer Borsubverbindung.

### 1.6.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2][Cl]_2$

Im bandenreichen IR-Spektrum von  $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2][Cl]_2$  lassen sich die intensiven Signale bei 1065 und 1036  $cm^{-1}$  Valenzschwingungen der BNP-Gruppe zuordnen. Das Signal bei 1507  $cm^{-1}$  wird von der BN-Valenzschwingung der  $BNMe_2$ -Gruppen hervorgerufen. Die kurzwellige Lage steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Banden von  $[X_2BNMe_2]$  (für  $X=Cl, Br$  und  $Me$ ) [69] und zeigt den Doppelbindungscharakter (138 pm) dieser BN-Bindungen an. Ebenso sind die inneren Schwingungen der  $NMe_2$ -Gruppen weitgehend lagekonstant im Vergleich zu  $[X_2BNMe_2]$  anzutreffen. Die Bande bei 1197  $cm^{-1}$  wird in Übereinstimmung mit Erfahrungen anderer 1,2,4,5-Tetraborinane [66] der BB-Valenzschwingung zugeordnet. Weitgehend lagekonstant finden sich auch die Banden der  $PEt_3$ -Gruppen wieder.

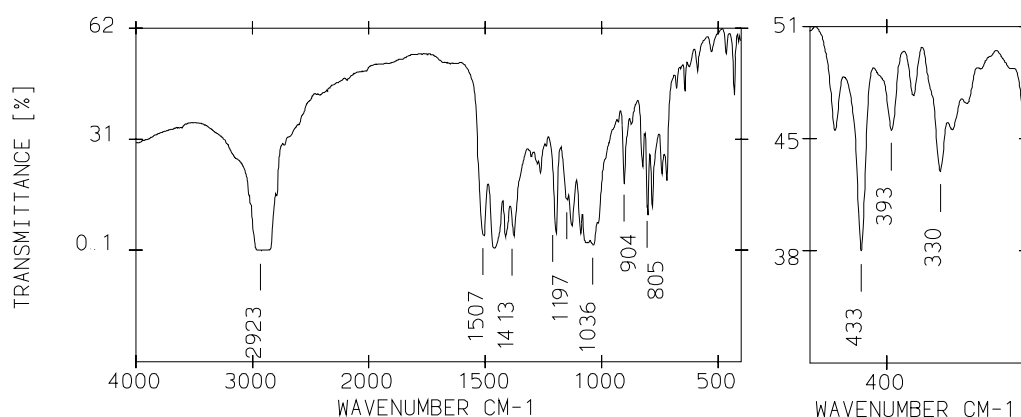


Abbildung 13: IR- und FIR-Spektrum von  $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2][Cl]_2$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1507	sst	$\nu$ -B-NMe <sub>2</sub>
1413	sst	NMe <sub>2</sub>
1197	sst	$\nu$ -B-B
1128	st	NMe <sub>2</sub>
1092	sch,st	NMe <sub>2</sub>
1065	sst, br	$\nu$ -BNP
1036	sst, br	$\nu$ -BNP
804	st	PEt <sub>3</sub>
784	st	PEt <sub>3</sub>
720	m	PEt <sub>3</sub>

Tabelle 10: Charakteristische Absorbtionen von  $[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Cl}]_2$



NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Verbindung in Dichlormethanolösung die gleiche Struktur wie im Festkörper aufweist. So beobachtet man ein Signal für alle vier B-Atome bei 36,0 ppm, welches sich nur wenig von dem in anderen Tetraamidodiboranen(4)  $B_2(NR_2)_4$  (34-38 ppm) [70] oder dem oxoverbrückten 1,2,4,5-Tetraborinan (35,6 ppm) [67] gefundenen Werten unterscheidet. Ebenso sind die beiden Phosphorzentren magnetisch äquivalent und zeigen ein Signal bei 55,66 ppm, wobei diese Entschirmung wiederum auf den Charakter von Phosphoniumionen hinweist. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sowie der Kristallstrukturanalyse lassen sich formal durch das in Abbildung 14 wiedergegebene Formelbild zusammenfassen.

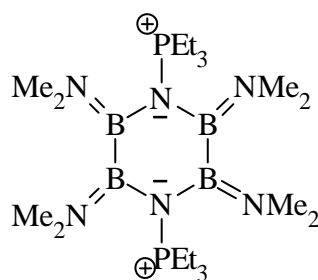


Abbildung 14: Formelbild des Dikations  $[{B_2(NMe_2)_2}_2(NPEt_3)_2]^{2+}$

### 1.6.3 Kristallstrukturanalyse von $[{B_2(NMe_2)_2}_2(NPEt_3)_2][Cl]_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1557,9$ ;  $b = 1294,7$ ;  $c = 2122,9$  pm;  $\beta = 96,08^\circ$ . Bei 200 K werden 2678 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die Struktur von  $[{B_2(NMe_2)_2}_2(NPEt_3)_2][Cl]_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$  wird aus zentrosymmetrischen Dikationen  $[{B_2(NMe_2)_2}_2(NPEt_3)_2]^{2+}$ , isolierten Chloridionen und in das Gitter eingelagerten Dichlormethanmolekülen gebildet, die ohne erkennbare bindende Wechselwirkung mit den Ionen sind. In dem Dikation werden die beiden  $[B_2(NMe_2)_2]^{2+}$ -Fragmente über die N-Atome der beiden Phosphaniminato-Gruppen  $NPEt_3^-$  zu einem  $B_4N_2$ -Sechsring verknüpft (Abbildung 15), der  $C_i$ -Symmetrie besitzt. Eine Sesselkonformation (Abbildung 16) des BN-Rings wird auch in den methylenverbrückten 1,2,4,5-Tetraborinane [64,65] angetroffen, während die chalkogenoverbrückten 1,2,4,5-Tetraborinane [66,67] Twistkonformation aufweisen.

[70] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Ratty; H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605

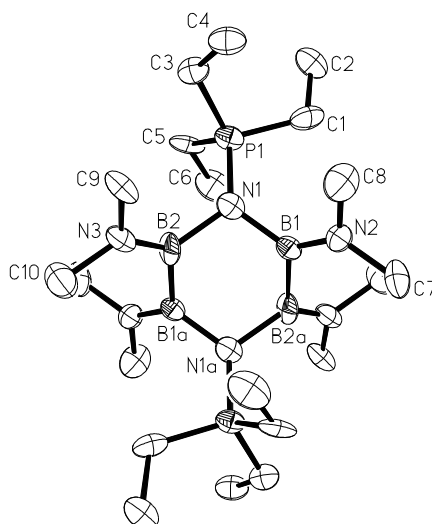


Abbildung 15: Struktur des Dikations  $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2]$  (ohne H-Atome)

Die B–N-Bindungen des Ringes sind mit 150 und 156 pm deutlich verschieden, entsprechen aber im Mittel den auch in den cyclischen Phosphaniminatokomplexen des Bors [22, 62] beobachteten Abständen, so daß sie als Einfachbindungen anzusehen sind. Dagegen entsprechen die B–N-Abstände der Dimethylamido-Liganden mit 138 pm eindeutig Doppelbindungen [40], während die B–B-Bindungen mit 173 pm als Einfachbindungen anzusehen sind. Trotz der zweifach positiven Ladung des Ringgerüsts der Titelverbindung sind die B–B-Bindungen noch geringfügig länger als in vergleichbaren Borsubverbindungen wie in den 1,2,4,5-Tetraborinanen  $[B_2S(NMe_2)_2]_2$  mit 169,7 pm [66] und  $[B_2CH_2(NMe_2)_2]_2$  mit 171,1 pm [64]. Auch in der nichtcyclischen Struktur von  $B_2Br_2(NMe_2)_2$  [63] wird mit 168 pm ein etwas kürzerer B–B-Abstand gefunden. Längere B–B-Bindungen finden sich dagegen bei Lewisbase-Addukten an Diboran(4)-Verbindungen [7172], in denen die Boratome tetraedrisch koordiniert sind. Dagegen entsprechen die in der Titelverbindung beobachteten BN-Bindungslängen der Dimethylamido-Gruppen recht gut den in den genannten Beispielen [63, 64, 66] gefundenen Abständen.

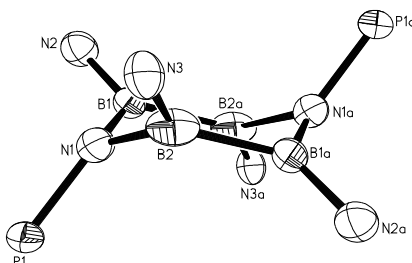


Abbildung 16: Sesselkonformation des zentralen  $B_4N_2$ -Rings

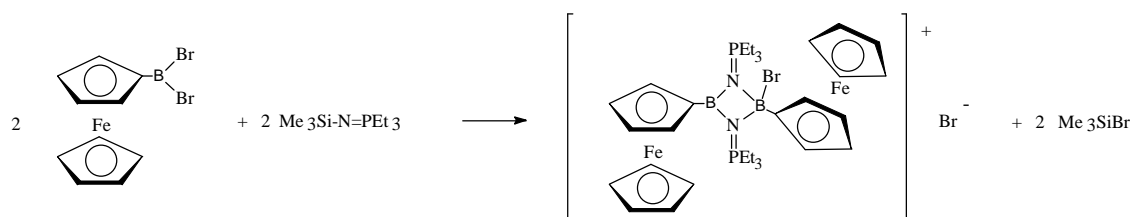
- [71] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Picklett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 839
- [72] W. Keller, L. G. Sneddon, W. Einholz, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2343

## 1.7 $\{[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]\} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Aufgrund der Befunde, nach denen mit  $\sigma$  und  $\pi$ -Donorliganden dikationische Bor-Stickstoff-Vierringsysteme aufgebaut werden können, stellte sich die Frage, ob die Substitution der exo-cyclischen Phosphaniminatoliganden durch andere  $\pi$ -Donorliganden zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Zu diesem Zweck wurde Ferrocenylbordibromid dargestellt, da vom Ferrocenylliganden bekannt ist, daß er gute  $\pi$ -Donoreigenschaften besitzt und unter Umständen auch als positiv geladenes Ferrocenylum-Kation auftreten kann.

### 1.7.1 Darstellung von $\{[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]\} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Umsetzung von Ferrocenylbordibromid mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in Dichlormethan bei Zimmertemperatur liefert nach kurzer Zeit die Titelverbindung in Form orangefarbener, feuchtigkeitsempfindlicher, würfelförmiger Kristalle. Die Verbindung löst sich gut in Dichlormethan und nur wenig in Toluol. Gemäß der Reaktionsgleichung bilden sich zwei Äquivalente Trimethylsilylbromid als Nebenprodukt.



### 1.7.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]$

Das bandenreiche IR-Spektrum der Titelverbindung ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Ein großer Teil der Signale wird durch die Schwingungen der Ferrocenylreste hervorgerufen, deren Lagen gut mit denen von Ferrocenylboranen [74] korrelieren. Erwähnt seien hier nur die bei  $481$  und  $498 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden Cp-Fe-Valenzschwingungen, die im Vergleich zu Ferrocen [73] ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$  kürzerwellig verschoben sind. Die Gleich- und Gegentaktvalenzschwingungen der BNP-Gruppen werden mit guter Übereinstimmung mit den Befunden der oben beschriebenen Verbindungen den intensiven und breiten Banden bei  $1045$  und  $1251 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Die Schwingungen der  $\text{PEt}_3$ -Gruppen finden sich gegenüber der Ausgangsverbindung [24] nahezu unverändert wieder. Die Zuordnung der Bor-Brom-Schwingungen ist nicht ganz eindeutig. Eine Valenzschwingung kann mit Verweis auf die entsprechende Schwingung bei  $848 \text{ cm}^{-1}$  in  $[\text{FcBBr}_2]$  mit der Bande bei  $843$

[73] E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *Spectrochim. Acta* **1958**, *10*, 307

$\text{cm}^{-1}$  korreliert werden. Die andere Valenzschwingung ist eventuell durch die Cp-Fe Banden überdeckt. Sicher können aber zwei B-C-Schwingungen bei 1336 und 1309  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Für die in früheren Arbeiten [74] untersuchten Ferrocenylborane wurden hierfür Werte zwischen 1260 und 1380  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

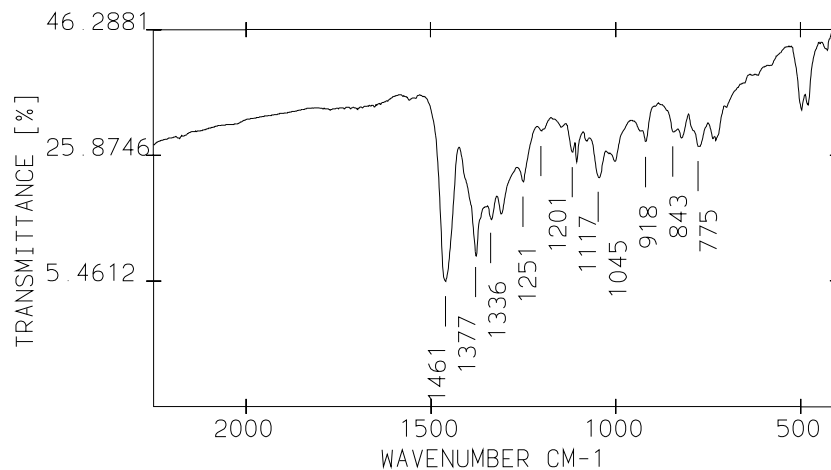


Abbildung 17: IR-Spektrum von  $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
3100	sch, m	$\nu$ C-H (Cp)
1336	st	$\nu$ B-C
1309	st	$\nu$ B-C
1251	st	$\nu_s$ BNP
1105	m	$\nu$ C=C (Cp)
1045	st	$\nu_{as}$ BNP
1002	m	$\delta$ C-H (Cp)
843	m	$\nu$ B-Br
822	m	$\delta$ C-H (Cp)
775	m	$\text{PEt}_3$
498	m	$\nu_{as}$ Cp-Fe
481	m	$\delta_{as}$ Cp-Fe

Tabelle 11: Charakteristische Absorptionen von  $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]$

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung weist zwei Signale auf. Die Resonanz bei 36,2 ppm wird in sehr guter Übereinstimmung mit der Verschiebung von  $\text{FcB}(\text{NEt}_2)_2$  (35,8 ppm) [74] dem trigonal planar umgebenen Boratom zugeordnet. Das zweite, schärfere Signal bei 7,7 ppm kann zweifelsfrei dem tetraedrisch koordiniertem Boratom zugeordnet werden. Als Referenz stehen hierfür eine Vielzahl von Verbindungen mit ähnlicher Koordinationsphäre (zwei N-Atome, ein C-Atom und ein Br-Atom) zur Verfügung [25], die chemische Verschiebungen für die Boratome von 5,9 bis 10,5 ppm aufweisen.

[74] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 1

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung wird nur ein Signal bei 54,15 ppm gefunden. Die deutliche Entschirmung der Phosphorzentren ist auf die vornehmlich dort lokalisierte positive Partialladung zurückzuführen. Die eingangs erwähnte Möglichkeit der Beteiligung des Ferrocenylliganden am partiellen Ladungsausgleich findet offensichtlich statt. Dies beweist auch das  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektrum der Verbindung. Abbildung 18 zeigt das bei 78 K aufgenommenen Spektrum, in dem für beide  $^{57}\text{Fe}$ -Atome nur ein Signalpaar mit einer Isomerieverschiebung von 0,353 (8) mm/s (relativ gegen Fe-Metall) und einer Quadropolaufspaltung von 2,27 (1) mm/s beobachtet wird.

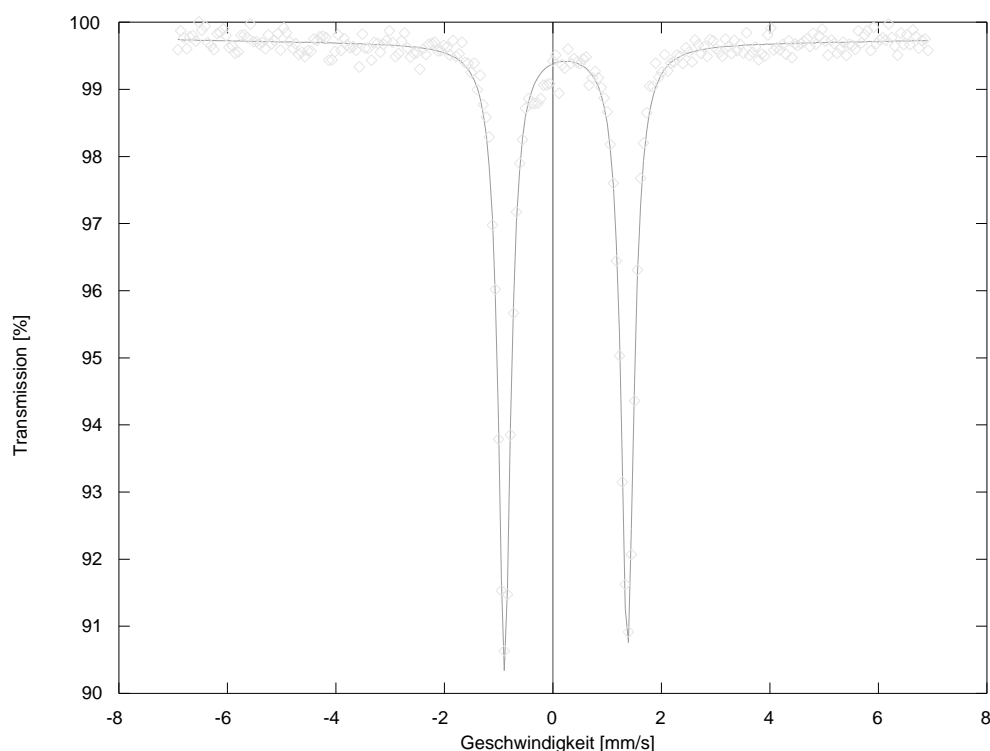


Abbildung 18: Mößbauer-Spektrum von  $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]$  für  $T = 78\text{ K}$  relativ gegen eine 20 mCi  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle.

Verbindung	$\delta_{\text{IS}}(\text{Fe})$ [mm/s]	$\Delta E^{\text{Q}}$ [mm/s]
$[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]$	0,35 (1)	2,27 (1)
$\text{Cp}_2\text{Fe}$ [75]	0,53 (1)	2,40 (1)
$\text{Fc-BF}_2$ [75]	0,53 (1)	2,27 (1)
$\text{Fc-BBr}_2$ [75]	0,52 (1)	2,13 (1)
$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{Br}]$ [76]	0,43 (1)	0

Tabelle 12: Isomerieverschiebung  $\delta_{\text{IS}}$  gegen Eisenmetall und Quadropolaufspaltung  $\Delta E^{\text{Q}}$  verschiedener Verbindungen.

Die verschiedenen Koordinationssphären der an die Ferrocenylgruppen gebundenen Boratome führen nicht zu unterschiedlichen Isomerieverschiebungen oder Quadrupolaufspaltungen der beiden Fe-Atome. Gegenüber Ferrocenylboranen und Ferrocen [75] selbst wird eine erhebliche Reduktion der Isomerieverschiebung von 0,18 mm/s beobachtet. Im Vergleich zu Ferrocenkationen [76], in denen das Eisenatom formal dreiwertig ist, ist die Isomerieverschiebung um 0,87 mm/s kleiner, so daß in der vorliegenden Verbindung die s-Elektronendichte am Fe-Atom größer als bei diesen Verbindungen ist. In der Reihe der Ferrocenylborane wurde mit steigender Lewisacidität der  $BX_2$ -Reste (mit  $X = F, Cl, Br$  und  $I$ ) eine sinkende Quadrupolaufspaltung beobachtet [75]. Dieser Befund geht mit einer zunehmenden Auslenkung der  $BX_2$ -Gruppe aus der Ebene der Kohlenstoffatome in Richtung des Fe-Atoms einher, der durch Wechselwirkung von d-Orbitalen des Eisenzentrums mit dem leeren p-Orbital des Boratoms erklärt wird [77, 78]. In der vorliegenden Verbindung ist die Quadrupolaufspaltung mit 2,27 mm/s der von  $[FcBF_2]$  beobachteten gleich [75] und gegenüber von Ferrocen [79] um 0,13 mm/s reduziert, was gut mit der kleinen Auslenkung des Boratoms aus der Ebene der Kohlenstoffatome von  $11^\circ$  (und damit sehr schwachen Fe-B-Wechselwirkung) korreliert. Bei vollständiger Oxidation des Fe-Atoms zu Fe(III) ist keine Quadrupolaufspaltung mehr zu beobachten [76]. Zusammenfassend können die Meßergebnisse wie folgt interpretiert werden: Die positive Ladung des Molekülkations bewirkt eine Reduktion der d-Elektronendichte (reduzierte Quadrupolaufspaltung) der Eisenatome. Dadurch verringert sich die Abschirmwirkung auf die s-Elektronen und es wird eine erhebliche Erhöhung der s-Elektronendichte (kleinere Isomerieverschiebung) am Kernort beobachtet. Eine Reduktion der Meßtemperatur auf 4,3 K ergab keine Veränderungen des Spektrums.

---

[75] J. Pebler, W. Ruf, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 39

[76] G. K. Wertheim, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* **1962**, 166, 220

[77] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188

[78] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, 14, 1425

[79] E. Fluck, F. Hauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 257

### 1.7.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPtEt}_3)_2][\text{Br}] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1370,6$  (3) pm,  $b = 2320,9$  (5) pm,  $c = 1454,4$  (2) pm und  $\beta = 95,38$  (1)°. Bei 223,5 K werden 7962 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die Verbindung kristallisiert in Form diskreter Kationen und Anionen mit drei Äquivalenten Dichlormethan pro Formeleinheit. Bei der Lösung der Kristallstruktur wurden die H-Atome für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. Zwei von drei Dichlormethanmolekülen sind fehlgeordnet, wobei die Splitpositionen jeweils zur Hälfte besetzt sind.

Das Kation besteht aus einem zentralen Bor-Stickstoff-Vierring, worin die beiden N-Atome planar von zwei Bor- und einem Phosphoratom umgeben sind. Die für die  $sp^2$ -hybridisierten N-Atome ideale trigonale Geometrie ist durch die Ausbildung des Vierrings gestört, jedoch bleibt die Winkelsumme an den N-Atomen mit 358,3° nahezu ideal. Die N-P-Bindungslängen erreichen mit 161 pm und 160 pm den Erwartungswert von 155 bis 164 pm für NP-Doppelbindungen [31]. Die beiden Boratome im Ring weisen unterschiedliche Koordinationsphären auf, das  $sp^3$ -hybridisierte B-Atom ist zu zwei Stickstoff-, einem Ferrocenyl- und einem Bromidliganden gebunden. Die exocyclischen Bindungswinkel an B1 sind mit 110 bis 119° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel etwas aufgeweitet, wobei hingegen der Winkel zwischen den beiden N-Atomen mit 87,8° durch die Ringbildung bedingt, deutlich kleiner ist. Der B1-C1-Abstand erfüllt mit 157 pm den Erwartungswert für BC-Einfachbindungen und ist dem in  $\{\text{Fc}[\text{B}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]_2\}$  (158 pm) [78] gefundenen vergleichbar. In  $\{\text{Fc}[\text{B}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]_2\}$  ist durch die gute NB- $\pi$ -Bindung keine (p- $\pi$ )-Bindung zwischen dem Fc-Rest und dem Boratom zu beobachten. Die B2-C11-Bindung hingegen ist mit 150 pm deutlich kürzer und ist der in  $[\text{FcBBR}_2]$  (148,3 pm) [77] vergleichbar. Trotz zweier guter N-Donorliganden, die an B(2) gebunden sind, ist die Bindung signifikant kürzer als in  $\{\text{Fc}[\text{B}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]_2\}$ , weshalb also von einer partiellen (p- $\pi$ )-Bindung zwischen dem Fc-Rest und dem Boratom ausgegangen werden muß. Der Grund für diese überraschend kurze BC-Bindung ist in der positiven Ladung des Gesamtteilchens zu suchen. Außergewöhnlich ist die Auslenkung von B2 aus der Ebene der Ringkohlenstoffatome C11-15 um 11°. Bei bekannten N-substituierten Ferrocenylboranen [78] befindet sich das Boratom exakt in der Ebenen der Ringkohlenstoffatome. Ein Winkel von etwa gleicher Größenordnung wurde jedoch bei  $[\text{FcBBR}_2]$  [77] und  $[\text{Fc}(\text{BBR}_2)_2]$  [78] beobachtet,

der durch eine weiche d-p-Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und dem Boratom gedeutet wird. Im Falle des tetraborylierten Ferrocens  $[\text{Fc}(\text{BBr}_2)_4]$  [80] sind jedoch wieder kleinere Auslenkungen der Borylgruppen zu beobachten. Um bis zu  $10^\circ$  größere Winkel finden sich bei den isoelektronischen  $\alpha$ -Ferrocenylcarbokationen [81], bei denen eine Wechselwirkung des exo C-Atoms mit dem Fe-Atom zweifelsfrei gesichert ist.

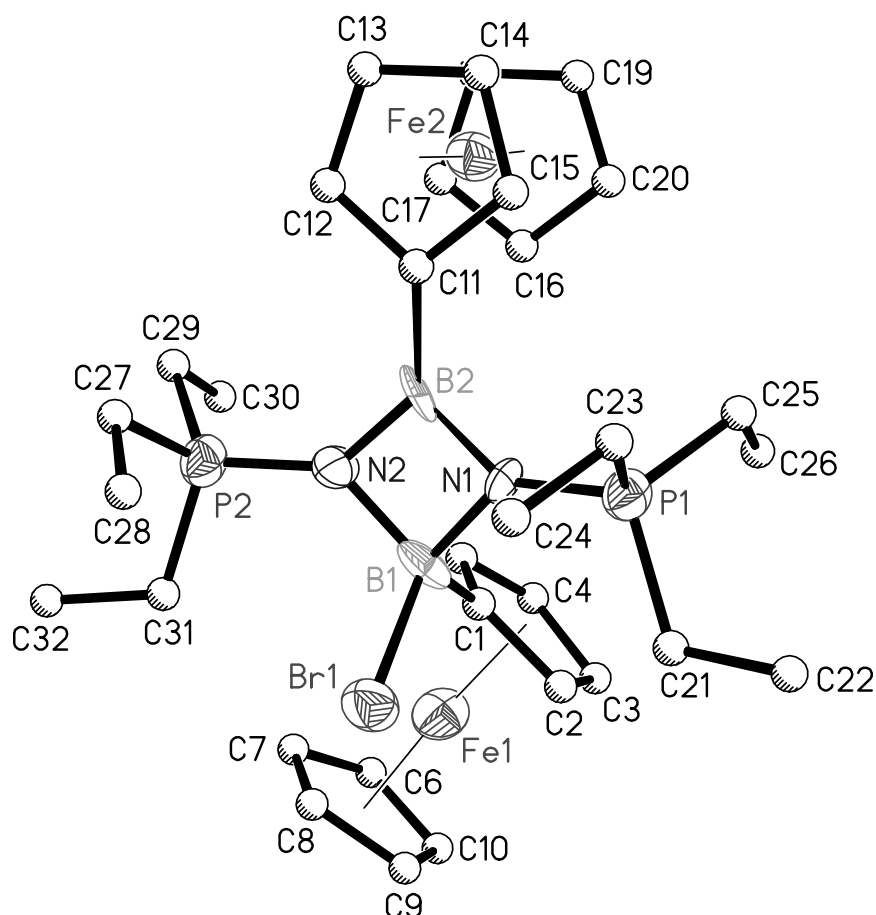


Abbildung 19: Ansicht des Kations von  $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	159(1)	N(1)–B(1)–N(2)	87,8(7)
B(1)–N(2)	157(1)	Br(1)–B(1)–N(1)	110,1(6)
B(2)–N(1)	144(1)	Br(1)–B(1)–C(1)	110,9(7)
B(2)–N(2)	149(1)	Br(1)–B(1)–N(2)	113,1(7)
B(1)–Br(1)	209(1)	N(1)–B(2)–N(2)	96,7(8)

[80] A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 621

[81] S. Lupan, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 1104; *Int. Ed. Eng.* **1972**, 11, 1025



B(1)-C(1)	157(2)	N(2)-B(2)-C(11)	131,4(9)
B(2)-C(11)	150(1)	N(1)-B(2)-C(11)	131,9(9)
N(1)-P(1)	163(1)	B(1)-N(1)-P(1)	135,0(6)
N(2)-P(2)	161(1)	P(1)-N(1)-B(2)	136,3(7)
Fe(1)-Cp(1)	164(1)	B(1)-N(1)-B(2)	88,3(7)
Fe(1)-Cp(2)	165(1)	P(2)-N(2)-B(1)	135,1(7)
Fe(2)-Cp(3)	164(1)	B(1)-N(2)-B(2)	87,0(7)
Fe(2)-Cp(4)	165(1)	P(2)-N(2)-B(2)	135,2(7)

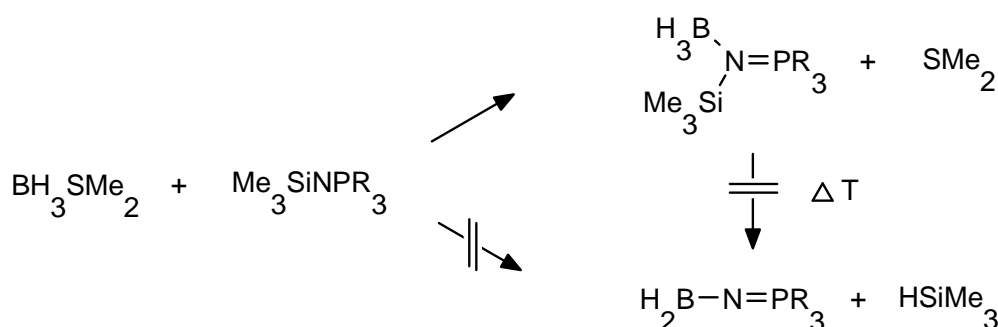
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die NB-Bindungen im Ring sind, wie schon bei  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2][\text{Br}]$  beschrieben, unterschiedlich lang. Die B1-Br1-Bindung ist mit 209 pm sehr lang und läßt vermuten, daß durch Reaktion mit einer Lewissäure ein Bromidion abspaltbar ist, um ein symmetrisches Dikation wie in  $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4][\text{Br}]_2$  zu bilden. Die beiden Ferrocenylreste haben eine exakt ekliptische Konformation, wie sie auch aus der orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation des Ferrocens [82] bekannt ist.

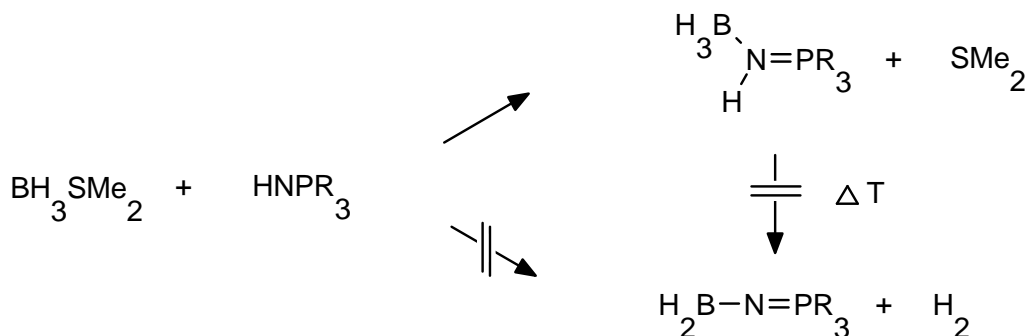
## 2 Hydridoboran-Phosphanimin- und Phosphaniminatokomplexe

### 2.1 Donor-Akzeptor-Komplexe von Boran mit Phosphanimin

Analog der Reaktionen von Borhalogeniden mit Phosphanimin wurde Borandimethylsulfid-Komplex mit silylierten Phosphanimin in der Absicht umgesetzt, Hydrioboran-Phosphaniminatokomplexe herzustellen. Die erhoffte Abspaltung von Trimethylsilan konnte auch unter thermischer Energiezufuhr nicht erreicht werden.

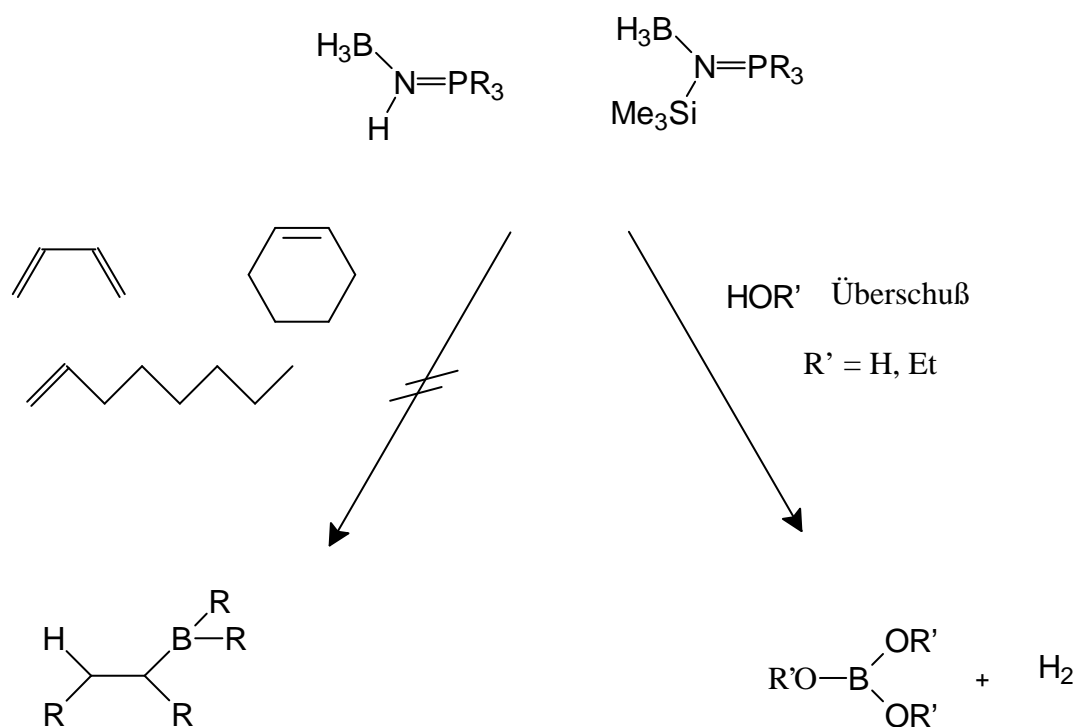


Die für Alkalimetallhydride praktikable Reaktion [83], von  $\text{HNPR}_3$  mit  $\text{MH}$  durch Wasserstoffabspaltung eine Metall-Stickstoff-Bindung aufzubauen, scheitert im Falle des Borhydrids ebenfalls.



Die erhaltenen Addukte wurden auf ihr Potential als Hydroborierungsreagentien untersucht. Weder mit 1-Octen oder Cyclohexen noch mit Butadien konnte eine Hydroborierungsreaktion beobachtet werden. Offensichtlich ist die hierfür erforderliche Lewisacidität der Boratome durch die koordinative Bindung an den Iminoliganden soweit herabgesetzt, daß eine Hydroborierung nicht mehr stattfindet. Reaktionen mit protonenaktiven Substanzen führen erwartungsgemäß zu einer Wasserstoffentwicklung und z.B. Borsäurederivaten. Siehe dazu auch Kapitel 3.5.

[83] S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *unveröffentlichte Ergebnisse*



### 2.1.1 Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ und der Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$

Die Boranaddukte an silylierte Phosphanimine mit  $\text{R} = \text{Me, Et}$  und  $\text{Ph}$  lassen sich in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von Borandimethylsulfid-Komplex mit  $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$  in Dichlormethan darstellen. Die reinen Verbindungen werden als farblose Feststoffe durch Abkondensieren des Lösungsmittels gewonnen. Aufgrund der etwas geringeren Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen können durch Umkristallisieren aus Pentan von allen Verbindungen Einkristalle erhalten werden.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von Borandimethylsulfidkomplex mit Triphenylphosphanimin in Toluol bei Zimmertemperatur führt unter Abspaltung von Dimethylsulfid zu  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$ . Es fällt schon während der Zugabe von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  aus dem Reaktionsgemisch in Form eines farblosen Pulvers aus. Durch Waschen mit wenig kaltem Pentan läßt es sich in reiner Form gewinnen.  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$  ist sehr gut in Dichlormethan und weniger gut in Kohlenwasserstoffen löslich. Die Verbindung ist stark hydrolyseempfindlich.

Die Addukte sind thermisch äußerst stabil, sie lassen sich unzersetzt destillieren.

### 2.1.2 Spektroskopische Befunde von Verbindungen des Typs $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$

Für die Schwingungsspektren dieser Verbindungen werden zusätzlich zu den inneren Schwingungen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe und der  $\text{PR}_3$ -Gruppe Banden für die  $\text{BH}_3$ -Gruppe erwartet. Unter Annahme lokaler  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie am B-Atom sind zwei IR-aktive BH-Valenzschwingungen zu erwarten, und zwar eine der Rasse E, die kürzerwellig und mit größerer Intensität auftritt als die zweite der Rasse  $\text{A}_1$ . Wie schon bei anderen Lewissäure-Addukten der Phosphanimine [24] wird eine langwellige Verschiebung der PN-Bande erwartet.

Die bei allen Verbindungen auftretende Signalgruppe um  $2300 \text{ cm}^{-1}$  ist eindeutig BH-Valenzschwingungen zuzuordnen. Im Spektrum von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  (siehe Abbildung 20), das am besten aufgelöst ist, werden insgesamt vier Signale beobachtet, wobei zwei sehr intensiv sind. Die Verdopplung der erwarteten Zahl von Banden ist durch das Vorhandensein der  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotope bedingt. Typischerweise sind die Banden des  $^{10}\text{B}$ -Isotops um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  kürzerwellig [84] und durch die natürliche Häufigkeit von 20,31 % [85] entsprechend weniger intensiv. Weder der Austausch der organischen Substituenten der P-Atome, die maßgeblich die Lewisbasizität der N-Atome bestimmen, noch der Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen ein H-Atom übt einen Effekt auf die Lage der BH-Banden aus. Entscheidend im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen ändern sich jedoch die Lagen der PN-Valenzschwingungen: Sie werden um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben, was leicht mit der durch die Koordination des N-Atoms an das Borzentrum geschwächte PN-Doppelbindung erklärbar ist. Diese langwellige Verschiebung der PN-Bande wird in noch größerem Maße (ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) bei Addukten der Trimethylverbindungen [24] der höheren Homologen Al, Ga, und In an Phosphanimine beobachtet. Die BN-Valenzschwingungen treten bei ca.  $900 \text{ cm}^{-1}$  auf, was sich im Einklang mit anderen Boran-Stickstoffaddukten befindet [86]. Die BN-Valenzschwingung wird mit abnehmender Lewisbasizität der N-Atome etwas langwellig verschoben. Die Lewisbasizität der N-Atome wird durch I-Effekte der organischen Substituenten der P-Atome gesteuert und nimmt in der Reihe  $\text{Ph} < \text{Me} < \text{Et}$  zu. Im Spektrum von  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$  wird eine sehr scharfe Bande bei  $3296 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die von HN-Valenzschwingung herrührt. Die inneren Schwingungen der

[84] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York 1981

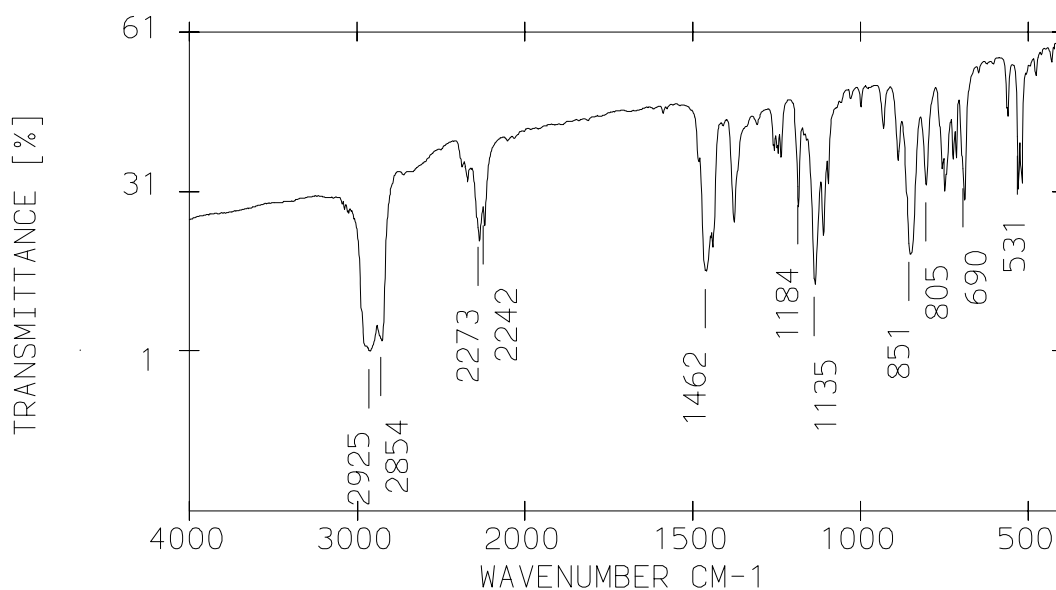
[85] Holleman-Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin New York, 1995

[86] W. Sawodny, J. Goubeau, *Z. Phys. Chem.* 1965, 44, 227

SiMe<sub>3</sub>-Gruppe und der PR<sub>3</sub>-Gruppe werden in allen Spektren nahezu lagekonstant zu den Ausgangsverbindungen [24] aufgefunden.

BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPMMe <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPEt <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •HNPPPh <sub>3</sub>	Zuordnung
Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	
			3296 st	v NH
		2378 sch, m		v <sub>as</sub> <sup>10</sup> B-H
2346 sch, m	2349 sch, st	2344 sch, st	2341 schw	v <sub>s</sub> <sup>10</sup> B-H
2276 s	2273 sst	2273 st	2281 st	v <sub>as</sub> <sup>11</sup> B-H
		2242 st	2248 st	v <sub>s</sub> <sup>11</sup> B-H
1314 m				PR <sub>3</sub>
1297 m				
1291 m				
1256 sch, m	1258 m	1258 m	1259 m	v <sub>as</sub> NP
1245 st	1246 st	1248 m		δ CH <sub>3</sub> Si
		1238 m		PR <sub>3</sub>
1200 st	1192 st	1184 st	1178 st	v <sub>as</sub> NP
1141 sst	1139 m	1135 sst		δ CH <sub>3</sub> Si
973 st	1040 m	1111 m	1114 sst	PR <sub>3</sub>
950 st	1028 m	1098 m	1045 st	PR <sub>3</sub>
	1018 m	999 m	997 m	PR <sub>3</sub>
895 st	897 m	888 m	925 m	v BN
841 st	845 sst	851 sst		ρ CH <sub>3</sub> Si
	809 m	805 m		ρ CH <sub>3</sub> Si
	775 s			PR <sub>3</sub>
756 m	753 s	756 m	756 m	PR <sub>3</sub>
747 m		714 m	717 st	PR <sub>3</sub>
675 m	678 s	691 m	694 st	v <sub>s</sub> PC <sub>3</sub>
635 m	625 s	649 schw		v <sub>s</sub> SiC <sub>3</sub>
		531 m	527 sst	PR <sub>3</sub>
		520 m	498 m	PR <sub>3</sub>

Tabelle 14: Charakteristische Absorptionen von BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPMMe<sub>3</sub>,  
BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>3</sub> und BH<sub>3</sub>•HNPPPh<sub>3</sub>

Abbildung 20: IR-Spektrum von  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ 

In den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird je ein Signal beobachtet, wobei die Signale der beiden Alkylderivate ( $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPtEt}_3$ ) und von  $\text{BH}_3\cdot\text{HNPPPh}_3$  bei etwa gleicher Verschiebung auftreten. Das Signal des silylierten Phenylderivats ( $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ ) ist zu tieferem Feld verschoben. Durch die schlechteren Donoreigenschaften von  $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  gegenüber den Alkyldervaten ist die Elektronendichte am B-Atom von  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  ebenfalls geringer. Die Protonen-gekoppelt aufgenommenen Spektren zeigen für die Alkylderivate und  $\text{BH}_3\cdot\text{HNPPPh}_3$  erwartungsgemäß je ein Quartett mit Kopplungskonstanten um 90 Hz, die auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wiedergefunden werden. Für das silylierte Phenylderivat wurde nur ein breites Singulett beobachtet. Auch im  $^1\text{H}$ -MNR-Spektrum dieser Verbindung ist nur ein breites Koaleszenzsignal zu beobachten. Diese Effekte werden auf einen intramolekularen Austausch von  $\text{BH}_3$ -Gruppen zurückgeführt. Insgesamt stimmen die Ergebnisse sehr gut mit bekannten Boran-Amin-Addukten [25] überein, für die chemische Verschiebungen von -24 bis -10 ppm und  $^1\text{J}\{^{11}\text{B}-^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten von 100 bis 83 Hz beobachtet wurden.

$\text{BH}_3\cdot\text{R}'\text{NPR}_3$	$\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Multiplicität	$^1\text{J}\{^{11}\text{B}^1\text{H}\}$ [Hz]
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Et}$	-21,23	q	88,9
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Me}$	-20,62	q	95,4
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Ph}$	-16,46	s, br	
$\text{R}' = \text{H}; \text{R} = \text{Ph}$	-20,77	q	83,2

Tabelle 15:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C) von Verbindungen des Typs  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MNR-Spektren der Boranaddukte wird je ein Singulett beobachtet. Vergleicht man die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Boranaddukte mit denen der Ausgangsverbindungen [87], so ist in allen Fällen eine deutliche Tieffeldverschiebung zu beobachten. Durch die Koordination der Borangruppe an das N-Atom wird auch die Elektronendichte am P-Atom deutlich herabgesetzt. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt bei dem Ethylderivat. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem schwingungsspektroskopischen Befund, denn hier wurde die größte langwellige Verschiebung der NP-Valenzschwingungen beobachtet. Eine Entschirmung von ca. 70 ppm, im Vergleich zur Ausgangsverbindung wurde auch in  $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  [22] beobachtet.

	$\text{BH}_3 \cdot \text{R}'\text{NPR}_3$ $\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\text{R}'\text{NPR}_3$ [87] $\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Et}$	53,81	-14,1
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Me}$	31,38	3,5
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Ph}$	35,95	1,5
$\text{R}' = \text{H}, \text{R} = \text{Ph}$	36,03	21,9 [88]

Tabelle 16: Vergleich von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Verbindungen des Typs  $\text{BH}_3 \cdot \text{R}'\text{NPR}_3$  mit Verbindungen des Typs  $\text{R}'\text{NPR}_3$

### 2.1.3 Kristallstrukturanalysen von $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$

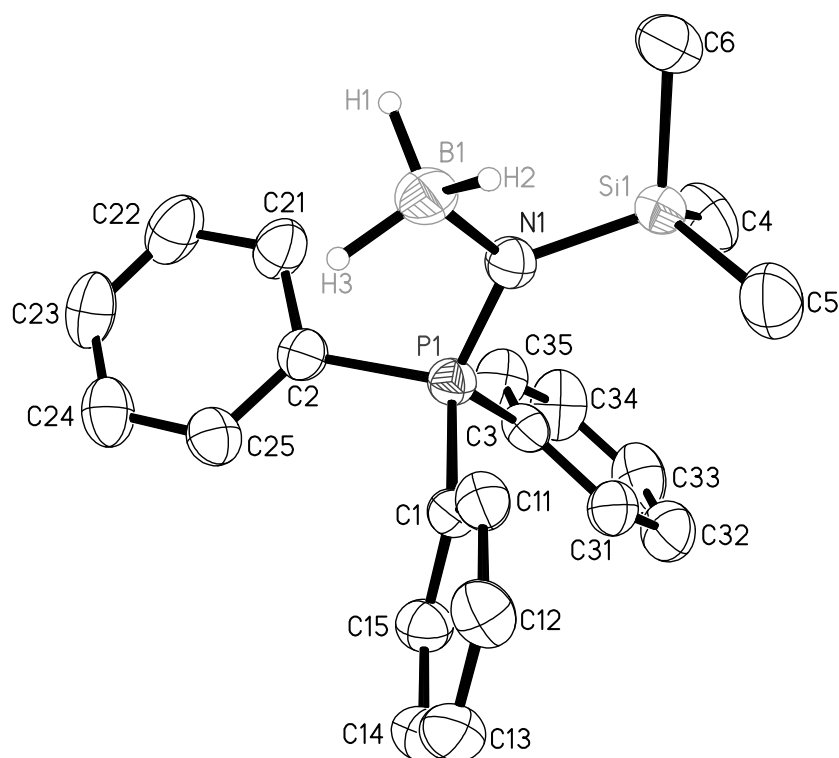
(C. Müller, A. Dashti, Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen zwischen dem ethyl- und phenylsubstituierten Derivat deutliche Unterschiede. Aus diesem Grund wurden von beiden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen angefertigt, um festzustellen, ob dieser Trend im Festkörper auch beobachtet wird.

$\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 934,6(1)$  pm,  $b = 1398,6(1)$  pm,  $c = 1626,1(1)$  pm und  $\beta = 103,52(1)^\circ$ .

[87] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 328

[88] H.-J. Christau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515

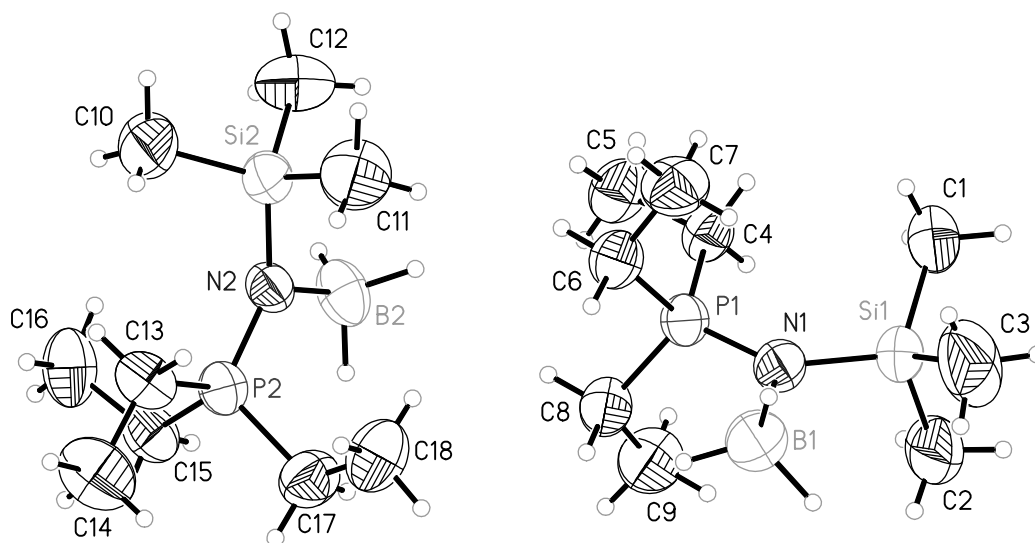
Abbildung 21: Ansicht von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  (ohne H-Atome an C-Atomen)

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	163,9(5)	B(1)–N(1)–P(1)	112,8(2)
N(1)–P(1)	159,8(3)	Si(1)–N(1)–P(1)	129,9(2)
N(1)–Si(1)	175,9(3)	B(1)–N(1)–Si(1)	115,1(2)
P(1)–C im Mittel	181,1(3)	H–B(1)–N(1) im Mittel	109(1)
Si(1)–C im Mittel	185,0(4)	N(1)–Si(1)–C im Mittel	109,4(2)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ 

$\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 710,9(4)$  pm,  $b = 1465,9(3)$  pm,  $c = 1536,0(3)$  pm,  $\alpha = 107,05(2)^\circ$ ,  $\beta = 99,40(3)^\circ$ ,  $\gamma = 97,41(3)^\circ$ . In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige aber chemisch äquivalente Moleküle. Es handelt sich um Rotationsisomere, die durch gleichzeitige Rotation um die BN- und SiN-Bindung um je  $60^\circ$  zur Deckung gebracht werden können.



Abbildung 22: Ansicht der beiden Rotationsisomere von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ 

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	164,8(8)	B(1)–N(1)–P(1)	112,3(4)
N(1)–P(1)	160,7(4)	Si(1)–N(1)–P(1)	133,1(3)
N(1)–Si(1)	173,8(4)	B(1)–N(1)–Si(1)	114,5(4)
P(1)–C	179,7	H–B(1)–N(1)	109(1)
Si(1)–C	187,6	N(1)–Si(1)–C	110,4(3)
B(2)–N(2)	163,5(7)	B(2)–N(2)–P(2)	113,4(4)
N(2)–P(2)	160,7(4)	Si(2)–N(2)–P(2)	132,1(2)
N(2)–Si(2)	173,3(4)	B(2)–N(2)–Si(2)	114,1(4)
P(2)–C	179,7	H–B(2)–N(2)	109(1)
Si(2)–C	187,6	N(2)–Si(2)–C	110,4 (3)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ 

Abbildung 22 zeigt eine Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  der asymmetrischen Einheit. Die B–N-Bindung entspricht einer dativen Donor-Akzeptorbindung. Sie ist jedoch mit 164,8 pm signifikant länger als die B–N-Bindung in dem Boran-Phosphan-Imin-Addukt  $[\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{Me})\text{PEt}_3]$  mit 157,8 pm [89] oder in  $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  mit 168,3 pm [22]. Das Stickstoffatom der Titelverbindung ist mit einer Winkelsumme von  $359,9^\circ$  wie bei anderen Donor-Akzeptor-Verbindungen von silylierten Phosphaniminien planar koordiniert. Der P–N–Si-Winkel ist mit  $133,1^\circ$  deutlich gegenüber dem Idealwert von  $120^\circ$  aufgeweitet, was im Wesentlichen sterische Ursachen hat. Im Vergleich zum  $\text{BF}_3$ -Addukt ist sowohl die P=N-Bindung als auch die Si–N-Bindung um jeweils etwa 3 pm kürzer. Die in

[89] W. K. Holley, G. E. Ryschkewitsch, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 171

Abbildung 21 wiedergegebene Struktur des Phenylderivats weist im Rahmen der Standardabweichungen keine veränderten Bindungslängen oder -winkel auf. Im Festkörper finden sich jedoch keine Rotationsisomere wie in Ethylderivat. Für die unterschiedlichen spektroskopischen Befunde der beiden Derivate konnte im Festkörper keine Entsprechung gefunden werden.

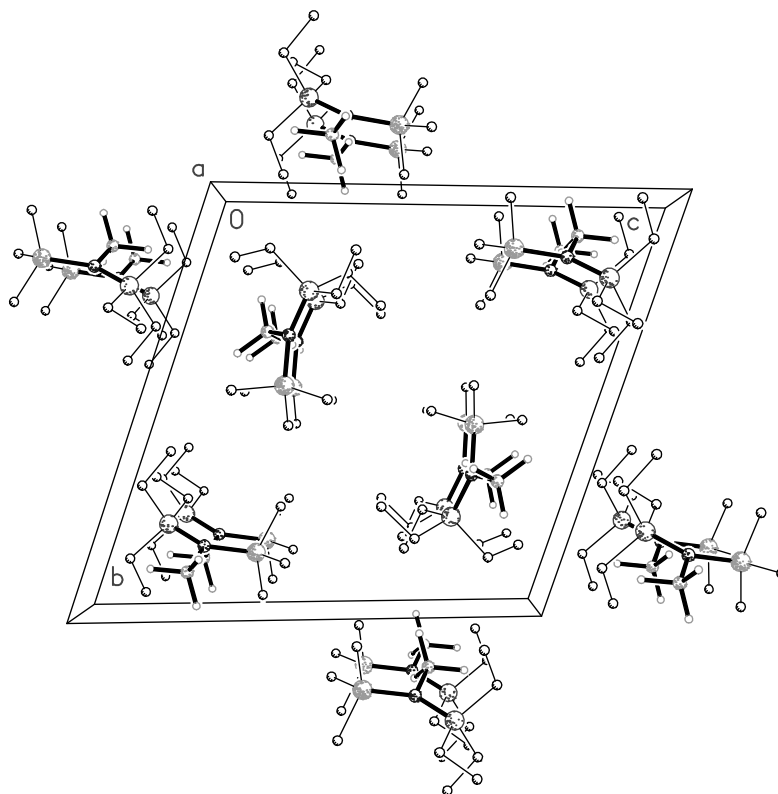


Abbildung 23: Zellbild von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPtEt}_3$  entlang der kristallographischen Achse  $a$

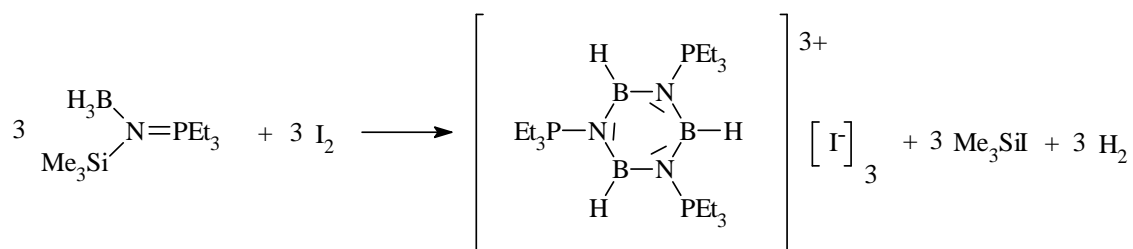
## 2.2 Hydrido-halogenoboran-phosphaniminatokomplexe

Die seit langem bekannten Reaktionen von Boranen und Boranaddukten mit Halogenen, bei denen unter Wasserstoffentwicklung Bor-Halogen-Bindungen geknüpft werden, nehmen bei der Verwendung von Phosphaniminboranen einen überraschenden Verlauf: Es werden bisher unbekannte, mehrfach positiv geladene Borazinderivate gebildet. Der Zugang zu dieser neuen Substanzklasse wird offenbar durch das gleichzeitige Vorhandensein eines sehr guten Stickstoffdonors und einer guten Abgangsgruppe am N-Atom im Edukt ermöglicht. Die oben beschriebenen Boranaddukte können durch Reaktionen mit Halogenen und Chalkogenen leicht oxidiert werden, wobei zunächst eine heftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, die im Verlauf der Reaktion abklingt. In allen durchgeführten Reaktionen wurden die Si-N-Bindungen gespalten, und die Phosphaniminatoliganden treten in den Produkten als verbrückende Einheiten zwischen Boratomen auf. Im Gegensatz zu den Halogenoboran-Phosphaniminatokomplexen, die in allen beobachteten Fällen B-N-Vierringe bilden, wurde hier immer die Ausbildung von mindestens sechsgliedrigen B-N-Ringen beobachtet.

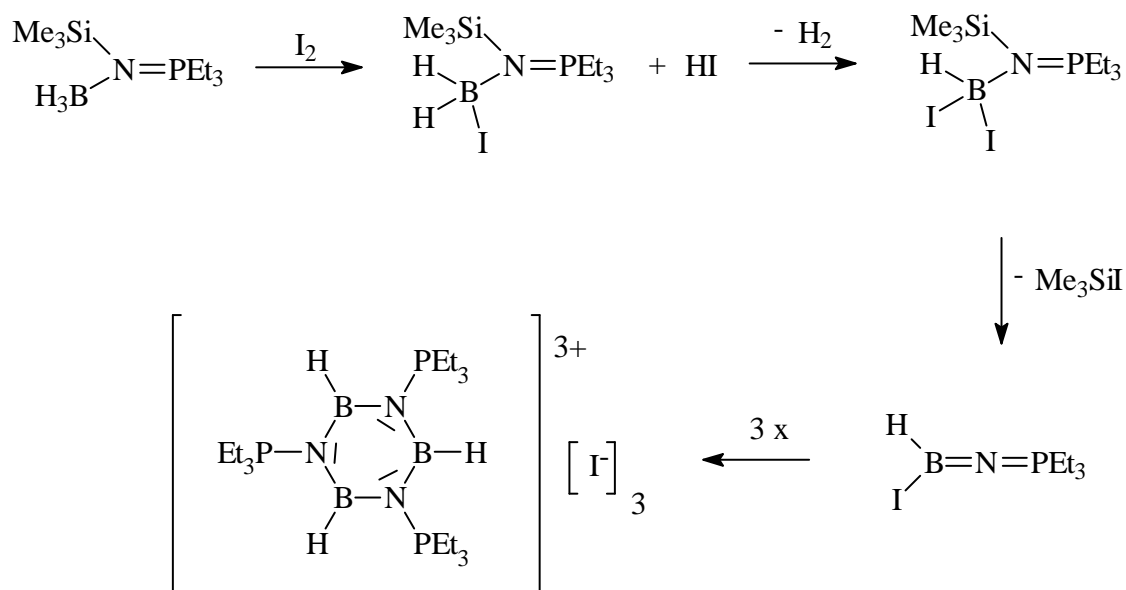
### 2.2.1 $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

#### 2.2.1.1 Darstellung von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

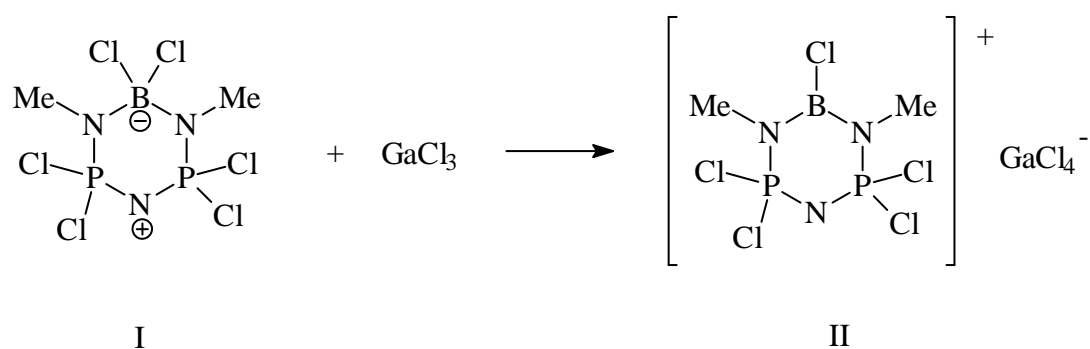
Wird die Reaktion des Boranaddukts  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  mit einer äquimolaren Menge Iod in Dichlormethan durchgeführt, erhält man nach 12 h Reaktionsdauer eine farblose Lösung. Durch sehr starkes Einengen setzt über Nacht die Kristallisation von farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen, hexagonalprismatischen Einkristallen ein, wobei es sich um die Titelverbindung handelt. Durch den stark ionischen Charakter ist die Verbindung nur in Donorlösungsmitteln gut löslich. In solchen Lösungen werden jedoch Addukte des Donorlösungsmittels mit dem Trikation gebildet. In Dichlormethan wird noch eine sehr geringe Löslichkeit beobachtet, wo hingegen in gesättigten Kohlenwasserstoffen  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  völlig unlöslich ist. Die Titelverbindung ist bis 300°C thermisch stabil, jedoch äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich.



Ein plausibler Entstehungsmechanismus beinhaltet die sukzessive Substitution von Hydrid- durch Iodidliganden am B-Atom unter Wasserstoffentwicklung. Hier wird intermediär HI gebildet, das in einer Nebenreaktion das silylierte Phosphanimin protonieren kann und sich die ionische Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{PEt}_3)][\text{I}]$  bildet (siehe auch Kapitel 4). In einem zweiten Schritt wird Trimethyliodsilan abgespalten und das Intermediat  $\text{BHI}(\text{NPEt}_3)$  gebildet. Abschließend trimerisiert dieses Intermediat zum Trikation der Titelverbindung, wobei gleichzeitig drei Iodidionen freigesetzt werden.



Eine vergleichbare Abspaltung von Halogenidionen aus BNP-Heterocyclen (siehe Abbildung) konnte aus I nur durch Zugabe einer starken Lewisäure erreicht werden [90].



[90] D. P. Gates, R. Ziembinski, L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2367; *Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2277

### 2.2.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

In den von der Titelverbindung aufgenommenen IR- und Ramanspektren lässt sich deutlich ein partielles Alternativverbot erkennen, wie es für  $D_{3h}$ -Symmetrie zwingend ist. Das gesamte Trikation besitzt aufgrund der Ethylreste am P-Atom zwar nur  $C_1$ -Symmetrie, aber das zentrale Ringsystem ist annähernd planar und damit etwa  $D_{3h}$ -symmetrisch. Für die Interpretation der Spektren wurde vereinfachend von einer annähernden  $D_{3h}$ -Symmetrie des Moleküls ausgegangen. Tabelle 19 zeigt eine Gegenüberstellung von Banden der Titelverbindung, N, N', N''-Trimethylborazin und des quantenchemisch berechneten Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ .

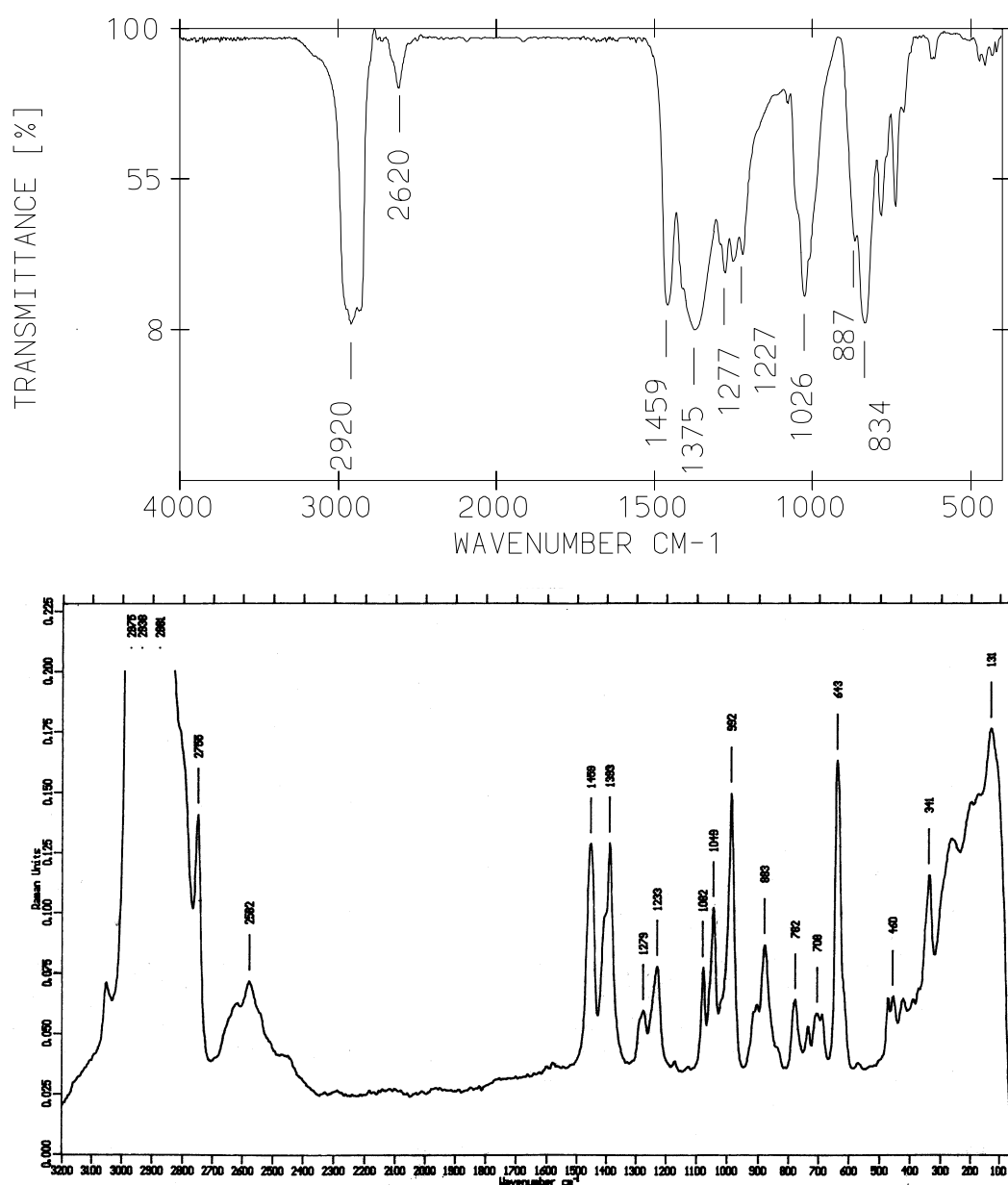


Abbildung 24: IR- und Ramanspektrum von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

[HBNMe] <sub>3</sub>	[(HBNPEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> [I <sup>-</sup> ] <sub>3</sub>		[(HBNPH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	Zuordnung
	IR-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	RE-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	
2485	2620 w 1459 sst	2582 w , br 1459 st	2660, 2655	BH, A <sub>1</sub> ', E' PEt <sub>3</sub>
1410	1375 sst 1277 st	1393 1279 m	1354	BN-Ring E'
1285	1227 st	1233 m 1082 m 1049 st	1218	BN-Ring E' PEt <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub>
	1026 st, br			PN
951		992 sst	1024	BN-Ring A <sub>1</sub> '
883	887 sch 834 sst 784 712 m	883 m	877	δ BH
		643 sst	779	PN + Ring PEt <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub>
	455 w			δ BH
		341 m	332	δ BN-Ring

Tabelle 19: Charakteristische IR- und Ramanfrequenzen von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>im Vergleich mit denen von N, N', N''-Trimethylborazin und den berechneten des Modellions [(HBNPH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>

Obwohl der Grundkörper des Trikations im Vergleich zu Borazin und seinen Derivaten keine geometrischen Unterschiede aufweist, sind die charakteristischen Schwingungen deutlich verschieden. Die Lage der BH-Valenzschwingungen ist in [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> im Vergleich zu nichtionischen Borazinen [36] um 100 bis 160 cm<sup>-1</sup> kürzerwellig verschoben. Die positiven Ladungen erhöhen den elektropositiven Charakter der Boratome, wodurch offensichtlich eine elektrostatische Bindungsverstärkung der B-H-Bindungen hervorgerufen wird. Die Lagen der IR- und ramanaktiven E'- und nur ramanaktiven A<sub>1</sub>'-Ringschwingungen sind hingegen deutlich längerwellig verschoben, was durch einer Kopplung mit den inneren Schwingungen der PEt<sub>3</sub>-Gruppen erklärbar ist. Die Zuordnungen wurden unter anderem mit Hilfe der berechneten Daten getroffen, sie geben eindeutige Hinweise auf die oben diskutierten Lageverschiebungen von Banden im Vergleich zu Borazin, was auf gleicher Basis als Referenz ebenfalls berechnet wurde. In der Gegenüberstellung der experimentellen und der berechneten Daten zeigen sich geringe Unterschiede, die zum einen aus der Substitution der Ethylreste am P-Atom durch H-Atome resultieren, zum anderen wurden die Berechnungen auf Basis eines

harmonischen Oszillators in der Gasphase durchgeführt, was ebenfalls zu Abweichungen führt. Unter diesen Umständen kann von einer guten Übereinstimmung von Theorie und Praxis ausgegangen werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in nicht donierenden Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. In Lösungsmitteln mit Donoratom kommt es zur Bildung von Addukten, wobei in Lösung mindestens ein Boratom eine Bindung zum Donor aufbaut. In sehr guten Donorlösungsmitteln wie DMSO kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei 6 ppm beobachtet werden, woraus folgt, daß alle Boratome vierfach koordiniert sind. Eine ausführliche Diskussion eines Addukts erfolgt in Kapitel 3.2.2.

### 2.2.1.3 Quantenchemische Berechnungen des Trikations $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$

(M. Diedenhofen)

Zum näheren Verständnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse wurden die Geometrie der Modellverbindung  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ , bei der die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen von  $[(\text{HB}(\text{NPEt}_3)_3]^{3+}(\Gamma^-)_3$  durch  $\text{PH}_3$ -Gruppen ersetzt sind, mit quantenchemischen Rechnungen auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Die Geometrien und Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94 [101] mit BP86 [102] und einem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet, mit Ausnahme der Wasserstoffatome der  $\text{PH}_3$ -Gruppen, die keine p-Polarisationsfunktionen haben.

Wie aus Abbildung 25 ersichtlich, ist der  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Ring des Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  planar. Die Konformationen der  $\text{PH}_3$ -Gruppen erniedrigen die  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie des Rings und ergeben für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$   $\text{C}_3$ -Symmetrie.

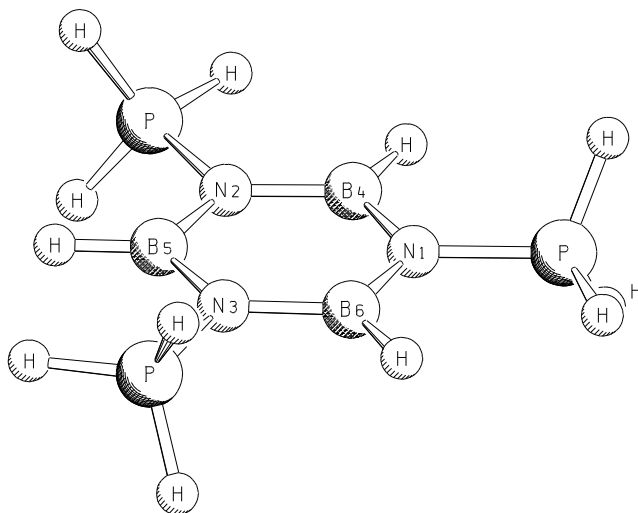


Abbildung 25: Ansicht der optimierten Geometrie des Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$

Eine NBO-Analyse [91] der Bindungsverhältnisse in dem Triktion  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  zeigt, daß die N-B-Bindungen erwartungsgemäß stark zum Stickstoffatom hin polarisiert sind. Der  $\sigma$ -Bindungsanteil der N-B-Bindung beträgt 78.7 %. Noch stärker sind die N-B- $\pi$ -Bindungen polarisiert. Die NBO-Analyse ergibt drei  $\pi$ -Bindungen, deren Anteil am N-Atom 91.4 % beträgt. Auch die N-P-Bindung ist mit 72.8 % stark zum Stickstoffatom hin polarisiert. Die berechnete Ladungsverteilung in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  entspricht den stark polaren Bindungen. An den Bor- (+0.85) und den Phosphoratomen (+1.07) werden positive Partialladungen berechnet, während das Stickstoffatom (-1.21) eine negative Partialladung trägt.

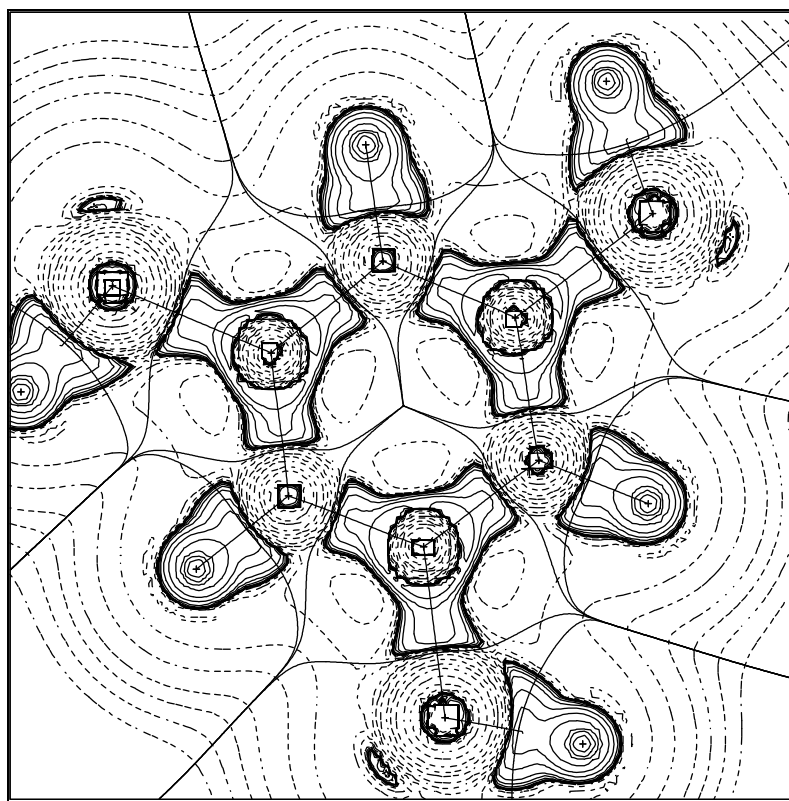


Abbildung 26: Laplace-Verteilung für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ .

Die starke Elektronenkonzentration an den Stickstoffatomen wird auch durch die Analyse der berechneten Elektronendichteverteilung [92] gestützt. Abbildung 26 zeigt die Laplace-Verteilung für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ . Man erkennt deutlich die Bereiche der Elektronenkonzentration an den Stickstoffatomen (durchgezogene Linien,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ), während an den Phosphor- und Boratomen eine Verdünnung der Elektronenkonzentration (gestrichelte Linien,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ) vorliegt. Die kurzen N-B-Bindungen in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  sind demnach im wesentlichen auf starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Bor- und den Stickstoffatomen zurückzuführen und

[91] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899

[92] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**



weniger auf  $\pi$ -Bindungsanteile. Die Bindungsverhältnisse im Trikation  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}$  werden also zutreffender mit der Lewis-Struktur **B** wiedergegeben als durch die Resonanzform **A** (Abbildung 27).

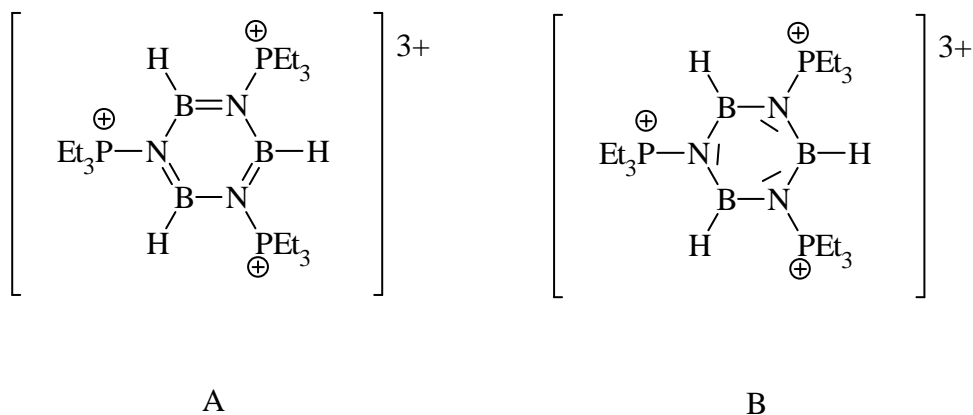


Abbildung 27: Lewisstrukturen von  $[(\text{HB}(\text{NPEt}_3)_3]^{3+}$

Für einen Vergleich der Bindungssituation von  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  wurde das Borazin-Molekül  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  berechnet. Seine mit BP86/I optimierten Bindungslängen (1.438 Å) sind in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (1.44 Å) [93] und mit früheren Berechnungen [94]. Die B-N-Ringbindungen in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  sind also etwas länger als in der neutralen Stammverbindung. Die NBO-Analyse des Borazins ergibt eine etwas geringere Polarisierung der B-N-Bindungen als in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ : Die  $\sigma$ -Bindung ist zu 76.5 % zum Stickstoffatom hin polarisiert, während der  $\pi$ -Bindungsanteil am N-Atom 87.2 % beträgt.

#### 2.2.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2278,6(2)$  pm,  $b = 1987,4(2)$  pm,  $c = 1437,3(1)$  pm, und  $\beta = 97,67(1)^\circ$ . Bei 190 K werden 12260 unabhängige Reflexe beobachtet.

[93] R.J. Boyd, S.C. Choi, C.C. Hale, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112, 136

[94] N. Matsunaga, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11407 Siehe dort weitere Literatur

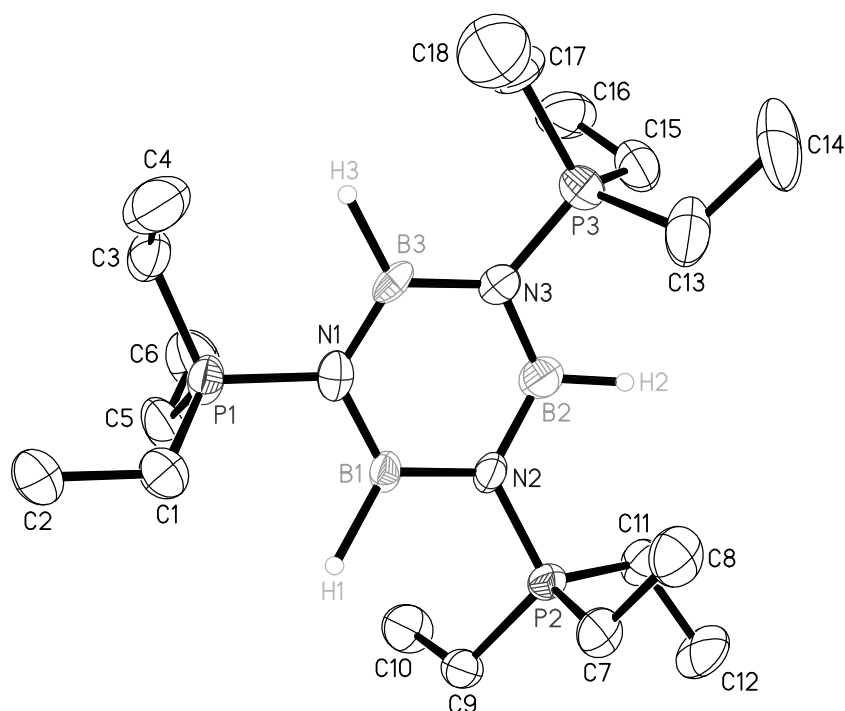


Abbildung 28: Ansicht des Trikatons  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}$  in der Struktur von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Nach der Kristallstrukturanalyse befinden sich in der Elementarzelle zwei kristallographisch unterschiedliche Trikationen. Im Individuum 1 ist eine der Ethylgruppen an P3 in zwei Positionen fehlgeordnet, im Individuum 2 sind alle Ethylgruppen in jeweils zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor 0.5 fehlgeordnet. In  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  liegt ein nahezu planarer  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Sechsring vor mit mittleren BN-Abständen von 143 pm, die denen der erst vor wenigen Jahren bestimmten Festkörperstruktur von Borazin (142,9 pm [95]) und dessen Derivaten [36] entsprechen. Die Winkelsummen an den B- und den N-Atomen von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  erreichen nahezu  $360^\circ$ , entsprechend  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung. Die P-N-Bindungen sind mit 167.9 pm als nur wenig verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren [61].

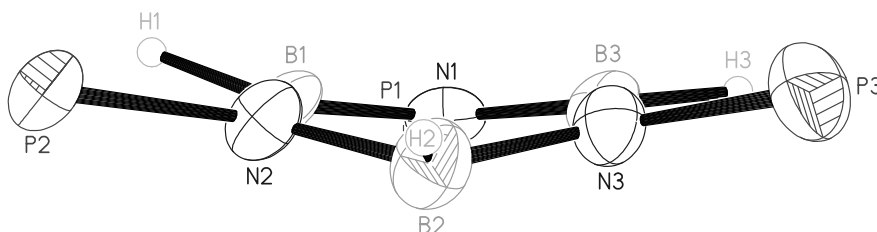


Abbildung 29: Ansicht des zentralen BN-Sechsrings von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}(\text{I}^-)_3$

[95] R. Boese, A. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887

Die Abweichungen von der  $B_3N_3$ -Ringebeine des Kations von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  lassen sich für die beiden kristallographisch unabhängigen Individuen mit Faltungswinkeln entlang der Verbindungslinie N1-B2 bzw. N4-B5 von 17 und 15° beschreiben. Ursache hierfür sind vor allem Packungsgründe und eine schwache Ionenpaar-Wechselwirkung des Kations  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}$  mit einem der Iodionen, die man anhand des Kontaktabstandes B2-I1 von 299 pm erkennt, der deutlich kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien von 361 pm. Damit deuten sich bereits im festen Zustand die elektrophilen Eigenschaften von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  an, die für zahlreiche Folgereaktionen von Bedeutung sind. Im Festkörper der Titelverbindung bilden sich Schichten von Trikationen, in deren Zwischenräumen sich die Iodidionen befinden.

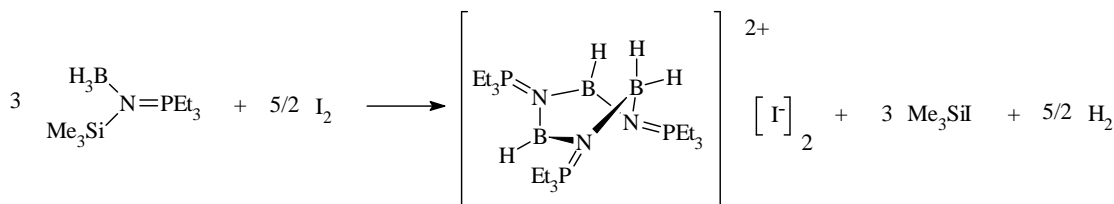
Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]
B–N	141(1) - 147(1)	146,1 - 146,6
im Mittel	143	146,4
N–P	167,4(8)-168,5(8)	172,6
im Mittel	167,9	
Winkel	Größe exp. [°]	Größe berech. [°]
N–B–N	116,9(9) - 121(4)	117,7
im Mittel	119,4	
B–N–B	117,6(9) - 121,4(8)	122,4
im Mittel	119,4	

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[(HBNPH_3)_3]^{3+}$

## 2.2.2 $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

### 2.2.2.1 Darstellung von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Durch eine Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse der oben besprochenen Reaktion ist es möglich, einen Hydridliganden weniger abzuspalten, um ein dikationisches Derivat des Borazins herzustellen, welches ein tetraedrisch koordiniertes Boratom enthält. Die Umsetzung von drei Äquivalenten  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in einem Gemisch aus Dichlormethan und Toluol bei Zimmertemperatur mit 2,5 Äquivalenten molekularen Iods führt zur Bildung der Titelverbindung, dessen Dikation einen sechsgliedrigen Bor-Stickstoff-Ring enthält. Zum Ladungsausgleich sind zwei Iodidionen vorhanden, wobei als Nebenprodukte der Reaktion Wasserstoff und Trimethylsilyliodid gebildet wird.



Die Verbindung, die als feuchtigkeits- und oxidationsempfindliches farbloses Pulver aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, kann durch Ruhigstellen der Mutterlauge auch als tafelförmige Einkristalle erhalten werden.  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, wobei es mit hochchlorierten Kohlenwasserstoffen Halogen-Wasserstoff-Austauschreaktionen stattfinden.

### 2.2.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Übereinstimmend mit der Struktur im Festkörper, bei der die Titelverbindung BH-Bindungen sowohl an  $\text{sp}^2$ - als auch an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratomen aufweist, treten im IR-Spektrum zwei Paare von Signalen in der Region für BH-Valenzschwingungen auf. Die intensivsten Banden dieser Gruppen liegen bei  $2560 \text{ cm}^{-1}$  und  $2316 \text{ cm}^{-1}$ . Die kürzerwellig auftretende Bande wird der symmetrischen und antisymmetrischen BH-Schwingung an den beiden  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratomen zugeordnet. Die berechnete Lagedifferenz von  $4 \text{ cm}^{-1}$  der beiden Schwingungen wird im Spektrum nicht aufgelöst. Bei Borazin [96] oder Trimethylborazin [97] werden die BH-Schwingungen bei  $2500 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die bei der Titelverbindung um 60 bis 100

[96] A. Kaldor, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 775

[97] K. E. Blick, E. B. Bradley, K. Iwatani, K. Niedenzu, T. Takusaka, T. Totani, H. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 19

$\text{cm}^{-1}$  kürzerwellige Lage der Banden ist auf die positive Ladung des Teilchens zurückzuführen. Wie auch bei dem oben beschriebenen kationischen Borazinderivat verursacht die positive Ladung eine Bindungsverstärkung der BH-Bindungen.

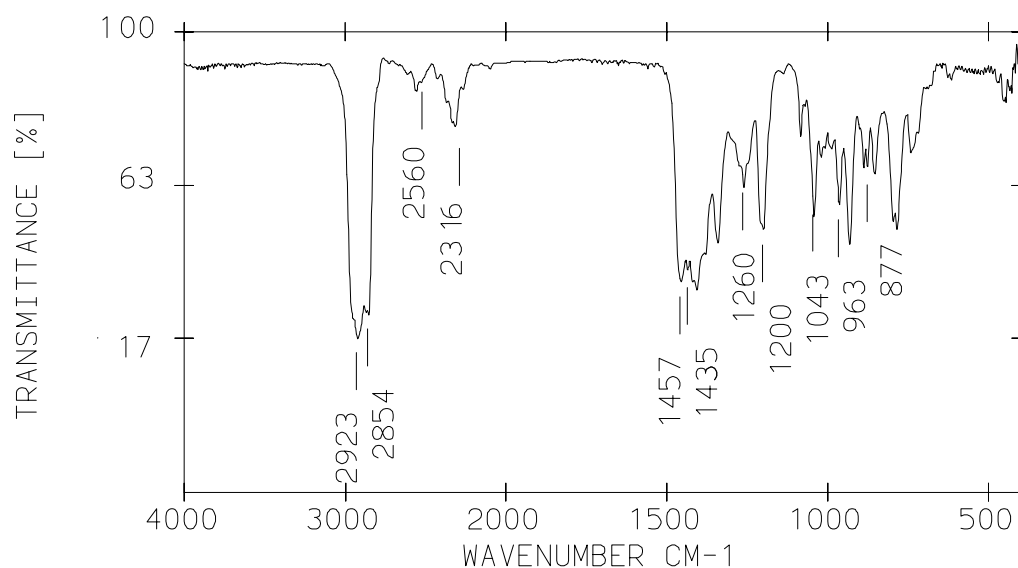


Abbildung 30: IR-Spektrum von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Berechnet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
2560	w	2613	$\nu_{\text{sym}} \text{BH}$
		2609	$\nu_{\text{asym}} \text{BH}$
2371	m	2480	$\nu_{\text{asym}} \text{BH}_2$
2316	m	2401	$\nu_{\text{sym}} \text{BH}_2$
1457	sst		$\text{PEt}_3$
1435	sst		BN-Ring
1405	sst	1422	BN-Ring
1341	sst	1347	BN-Ring
1260	m		$\text{PEt}_3$
1200	st, br	1200	BN-Ring
		1196	$\delta \text{BH}$
		1186	$\delta \text{BH}$
1085	m	1086	$\delta \text{BH}_2$
1042	st	1058	PN
1021	w	1037	PN
963	m	999	$\delta \text{BH}_2$
932	sst	940	BN-Ring + PN
876	m	877	$\delta \text{BN Ring}$
852	m	858	$\delta \text{BH out of Plane}$
787	m		$\text{PEt}_3$

Tabelle 21: Charakteristische IR-Banden von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Die Banden bei  $2316\text{ cm}^{-1}$  und  $2371\text{ cm}^{-1}$  werden der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Schwingung der  $\text{BH}_2$ -Gruppe des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratoms zugeordnet. Vergleichbare Werte für BH-Schwingungen findet man in  $(\text{Me}_2\text{P-BH}_2)_3$  [98]. Die bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  und  $1405\text{ cm}^{-1}$  auftretenden intensiven Banden sind BN-Ringschwingung zuzuordnen, wie sie auch bei Borazin [96] und seinen Derivaten auftreten. Die starken Banden bei  $1200$  und  $1043\text{ cm}^{-1}$  werden PN-Schwingungen zugeordnet. Die berechneten Werte aller Schwingungen weisen immer höhere Frequenzen aus, was auf die Behandlung mit einer harmonischen Basis zurückzuführen ist.

Das Raumtemperatur- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Signale, ein intensiveres, breites bei 31 ppm für die beiden  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratome und eines bei -13,0 ppm für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Boratom. Diese Befunde stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den durch die IGLO-Methode [103] berechneten Verschiebungen, die Werte von 30 ppm bzw. -10, 7 ppm ergaben. NMR-spektroskopische Messungen der mit dem trikationischen Grundkörper  $[\text{HBNPR}_3]^{3+}$  isoelektronischen N, N, N-Tris(trimethylsilyl)borazinen [99] ergaben Werte von 33,4 ppm.

Die Raumtemperatur- $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen breite nicht aufgelöste Signale auf. Dieser zunächst überraschende Befund konnte durch die Aufnahme einer Serie von Tieftemperaturspektren aufgeklärt werden. Abbildung 31 zeigt, daß sich das breite  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal durch Senken der Temperatur in zwei scharfe Signale unterschiedlicher Intensität aufspaltet. Derselbe Effekt wird auch für die Protonen der an die Phosphoratome gebundenen Methylengruppen beobachtet. Hier entstehen bei tiefer Temperatur zwei Doppelquartetts unterschiedlicher Intensität (siehe Abbildung 32).

---

[98] J. D. Odom, M. A. Sens, V. F. Kalasinsky, J. R. Doring, *Spectrochim. Acta* **1977**, 33A, 347

[99] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, D. M. Durran, G. A. Webb, *Mag. Res. Chem.* **1995**, 33, 557

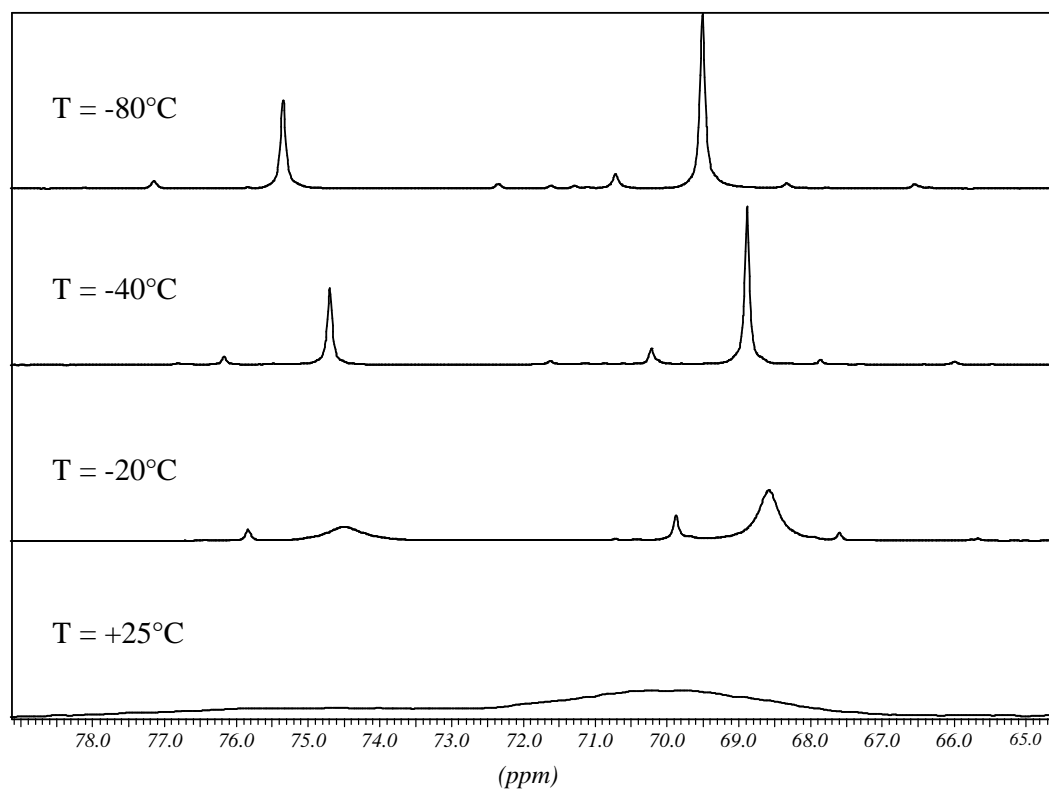


Abbildung 31: Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

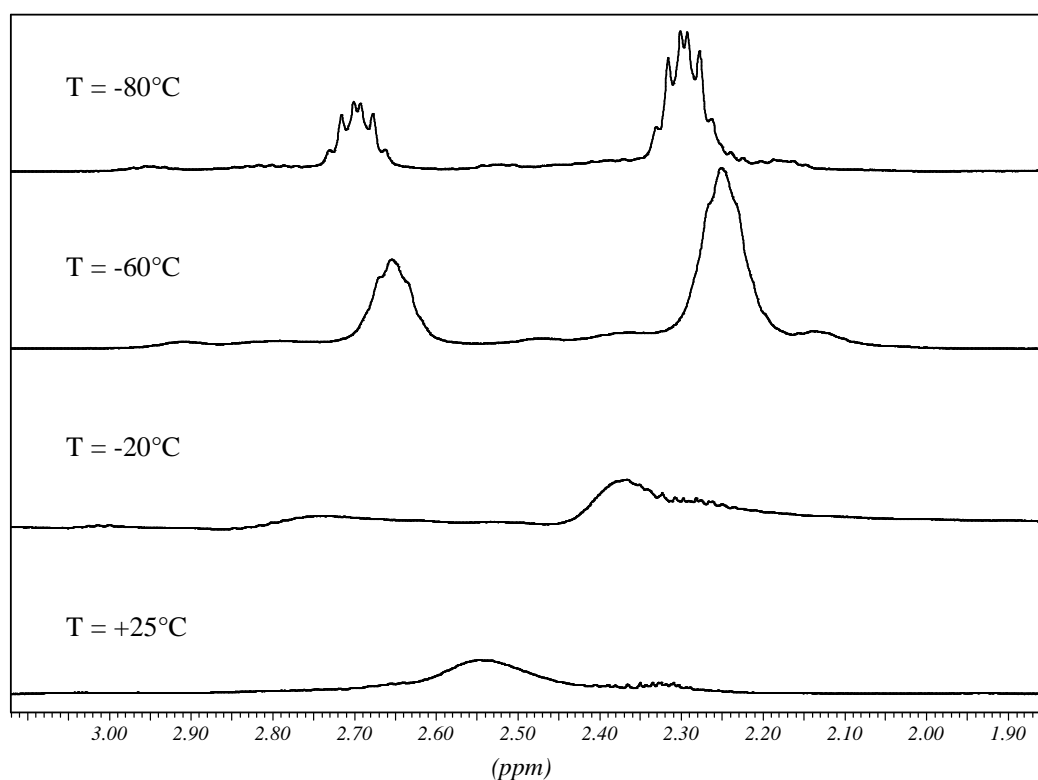
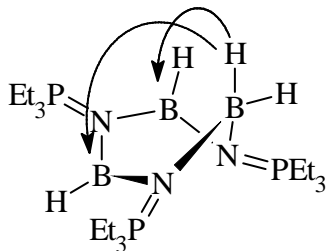


Abbildung 32: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Eine Zuordnung der Tieftemperatursignale ist wegen der Intensitätsunterschiede eindeutig: Das intensivere Signal bei 69,5 ppm ist den dem tetraedrisch koordinierten Boratom benachbarten Phosphorzentren zuzuordnen, während das Signal bei 75,3 ppm von dem verbleibenden Phosphoratom verursacht wird. Die starke Entschirmung der Phosphorzentren im Vergleich zu den silylierten Edukten deutet auf eine positive Partialladung hin, die im Falle des den beiden planaren Boratomen benachbarten P-Atoms naturgemäß noch stärker ist. Die Zuordnung der Methylengruppensignale im Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgt demselben Muster.



Darstellung des 1,3-Hydrishifts von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$ . Die Pfeile zeigen die zwei alternativen Wege, über die diese Umlagerung verlaufen kann.

Das offensichtlich dynamische Verhalten der Titelverbindung in Lösung konnte auch mit Hilfe von theoretischen Berechnungen (siehe dort) wie folgt gedeutet werden. Bedingt durch die Lewisacidität der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratome entsteht in Lösung ein 1,3-Hydrishift von dem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratom zu einem der anderen Boratome im Ring. Wenn dieser Prozeß schneller als die NMR-Zeitskala ist, so beobachtet man nur ein Signal für alle drei Phosphoratome. Sie sind im zeitlichen Mittel äquivalent. Durch Reduktion der Temperatur wird der Hydrishift verlangsamt, und es werden zwei Signale sichtbar, wobei eines die doppelte Intensität aufweist, da weiterhin zwei Phosphoratome äquivalent sind. Aus den NMR-Daten wurde die Aktivierungsbarriere  $\Delta G^*$  zu 13(1) kcal/mol berechnet [100], die gut mit der theoretisch berechneten (13.5 kcal/mol) übereinstimmt.

### 2.2.2.3 Quantenchemische Berechnungen des Dikations $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$ und des Übergangszustands der 1,3-Hydridwanderung

(M. Diedenhofen)

Zum näheren Verständnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse wurden die Geometrie der Modellverbindung  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$ , bei der die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  durch  $\text{PH}_3$ -Gruppen ersetzt sind, mit quantenchemischen Rechnungen auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Die Geometrien und

[100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 4. Auflage, 1991



Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94 [101] mit BP86 [102] und einem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet, mit Ausnahme der Wasserstoffatome der  $\text{PH}_3$ -Gruppen, die keine p-Polarisationsfunktionen haben. Die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen erfolgte mit IGLO [103] auf HF-Niveau und dem von Kutzelnigg vorgeschlagenen Basissatz II unter Verwendung der BP86/6-31G(d,p)-optimierten Geometrie.

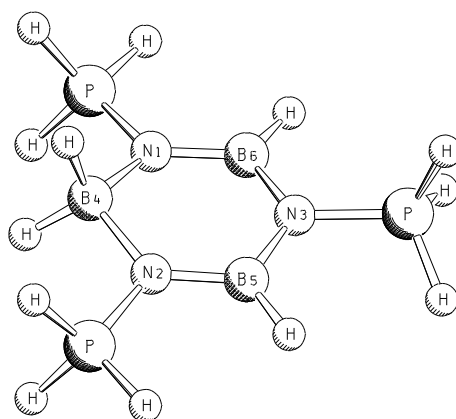


Abbildung 33: Berechnete Geometrie von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Die für  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$  optimierte Geometrie steht in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  (zu einem Vergleich von Bindungslängen und Winkeln siehe dort). Um das dynamische Verhalten von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  in Lösung aufzuklären, wurde ein Maximum auf der Energiehyperfläche der Modellverbindung optimiert. Abbildung 34 zeigt den berechneten Übergangszustand der Umlagerung. Hier ist eine sesselförmige Verzerrung des Ringsystems zu beobachten, bei der ein Phosphaniminatoligand aus der Ebene des Rings gezwungen wird. Gleichzeitig wurde ein H-Atom der  $\text{BH}_2$ -Gruppe auf der anderen Seite des Rings in Richtung eines benachbarten,  $\text{sp}^2$ -hybridisierten B-Atoms bewegt. Die Verzerrung der Gesamtgeometrie macht sich zum Teil auch in deutlich veränderten Bindungslängen

[101] Gaussian 94, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanyakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA **1995**.

[102] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 882; **1986**, 34, 7046.

[103] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, 23, 167.

bemerkbar, so ist die H1-B5-Bindung als auch die B4-N2-Bindung um je 4 pm länger als im Grundzustand.

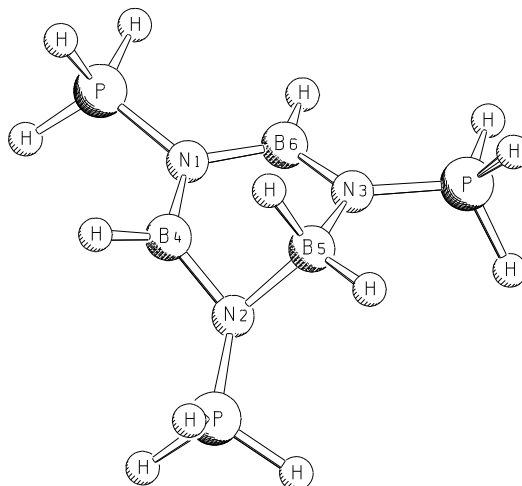


Abbildung 34: Übergangszustand beim 1,3-Hydridshift in  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Die eigentliche Wanderung des Hydridions von einem zum anderen Boratom durchläuft ein weiteres Minimum auf der Energiehyperfläche, das in Abbildung 35 gezeigt wird. In dieser Zwischenstufe kommt es zur Ausbildung einer bicyclischen Spezies, in der ein Hydridion  $\mu_2$ -verbrückend zu zwei Boratomen gebunden ist. Dieses Minimum ist, wie auch der Grundzustand, annähernd  $C_s$ -symmetrisch. Die Atome B4,5,6 und N1,3 bilden einen ebenen Fünfring, zu dem der ausgelenkte Phosphaniminatoligand (N2) einen Winkel von  $129,7^\circ$  bildet. Die Ebene der Atome B4,5 und H bildet einen Winkel von  $160^\circ$  zur Ebene des Fünfrings. Die Bindungssituation im entstandenen Bor-Wasserstoff-Dreiring ist als eine  $3z-2e$ -Bindung zu beschreiben. Die berechnete partielle B-B-Bindung ist mit 188 pm länger als der Erwartungswert [104] einer Einfachbindung mit fünffach-Koordination am Boratom, der mit 177,5 pm angegeben wird. Die H-B-Bindungslängen des verbrückenden Hydridions sind mit 137,5 pm denen des Diboran [105] (133,9 pm) angetroffenen ähnlich.

[104] A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography Volume C*, **1992**, Kluwer Academic Publishers Dordrecht-Boston-London

[105] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1135

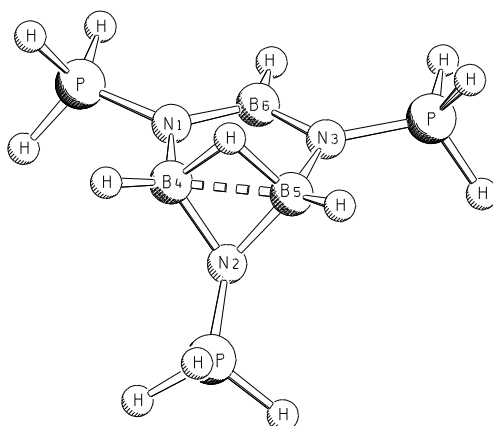


Abbildung 35: Minimum (Zwischenstufe) auf der Energiehyperfläche von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Um den Umlagerungszyklus zu vervollständigen, durchläuft das System erneut ein Maximum, um dann zu einem Minimum zu relaxieren, das dem ursprünglichen geometrisch gleich ist, wobei nun ein anderes B-Atom zwei Hydridliganden trägt. Die Aktivierungsbarriere für diese Umlagerung wurde zu 13,5 kcal/mol berechnet, die Geometrie der Zwischenstufe ist etwa 7,8 kcal/mol energiereicher als die des tiefstliegenden Minimums. Aufgrund dieser Energiedifferenz erscheint es aussichtslos, diese Zwischenstufe experimentell zu erfassen, da sich bei ambienter Temperatur nur wenige Moleküle einer Probe in diesem Zustand befinden. In einem in Lösung aufgenommenen IR-Spektrum fanden sich erwartungsgemäß auch keine Hinweise auf BH-Schwingungen eines verbrückenden Hydridliganden.

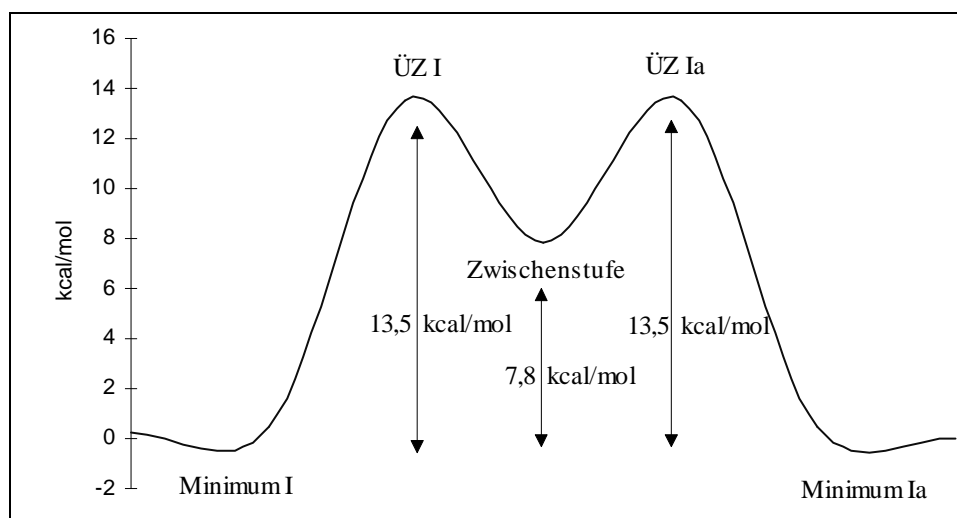


Abbildung 36: Energiediagramm entlang der Reaktionskoordinate der Umlagerung von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPET}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

### 2.2.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

(Dr. K. Harms)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1769,0(2)$  pm,  $b = 793,3(1)$  pm,  $c = 2238,2(3)$  pm, und  $\beta = 90,67(2)^\circ$ . Bei 190 K werden 6003 unabhängige Reflexe beobachtet.

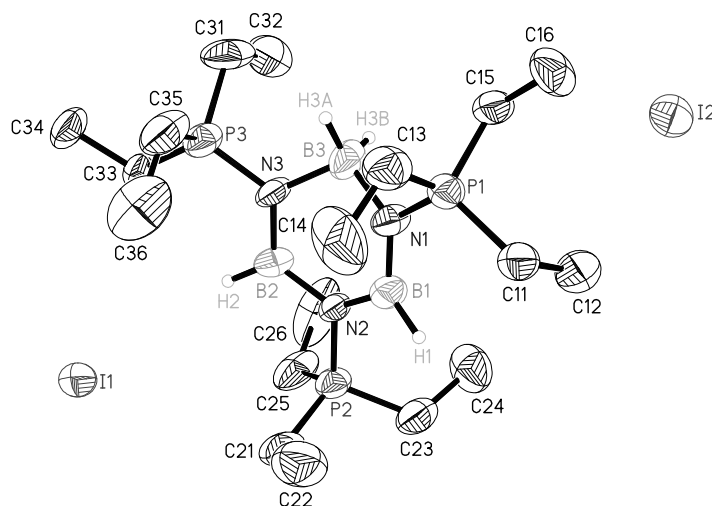


Abbildung 37: Ansicht von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  (ohne H-Atome der Ethylgruppen)

Die Verbindung kristallisiert in Form eines Dikations und zweier Iodidanionen, die keine bindenden Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Das Dikation bildet einen B-N-Sechsring, wobei alle  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atome des Rings nahezu in einer Ebene liegen. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Boratom B3 ist zu zwei hydridischen Wasserstoffatomen gebunden und um etwa  $37^\circ$  aus der Ringebene ausgelenkt. Die BN-Bindungen der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ringatome betragen im Mittel 144 pm. Sie sind als eineinhalbfach-Bindungen zu interpretieren und entsprechen den in Borazin und seinen Derivaten gefundenen Werten [36] von 143,6 pm. Die BN-Bindungslängen an B3 sind aufgrund der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung um mehr als 10 pm länger und betragen im Mittel 157 pm. Solche Einfachbindungen werden typischerweise bei Aminboranen [85] gefunden.

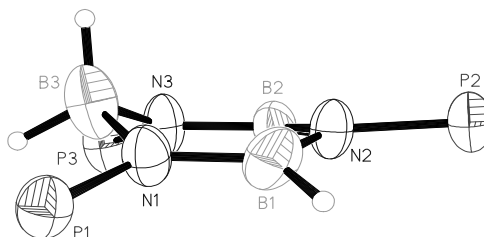


Abbildung 38: Ansicht des Ringgerüsts von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Die PN-Bindungen sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und betragen im Mittel 165,7 pm. Dieser Wert liegt zwischen den Erwartungswerten einer Doppel- bzw. Einfachbindung und ist als kovalente Einfachbindung mit starken elektrostatischen Wechselwirkungen aufzufassen. Auf eine Diskussion der BH-Bindungen wird wegen der schlechten Lagebestimmung der H-Atome und großer Standardabweichungen verzichtet. Die Bindungswinkel an den Ringatomen im planaren Teil des Rings sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich groß und erfüllen im Mittel den Erwartungswert von 120°. An B3 ist der Winkel zu den beiden N-Atomen des Rings durch die tetraedrische Koordination auf 107,9° reduziert. Wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist, sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen Bindungslängen und Winkel von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPet}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  mit denen der Modellverbindung  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$  gleich. Offensichtlich übt die Substitution der Ethylgruppen durch H-Atome keinen wesentlichen Effekt auf die Geometrie des zentralen Rings aus.

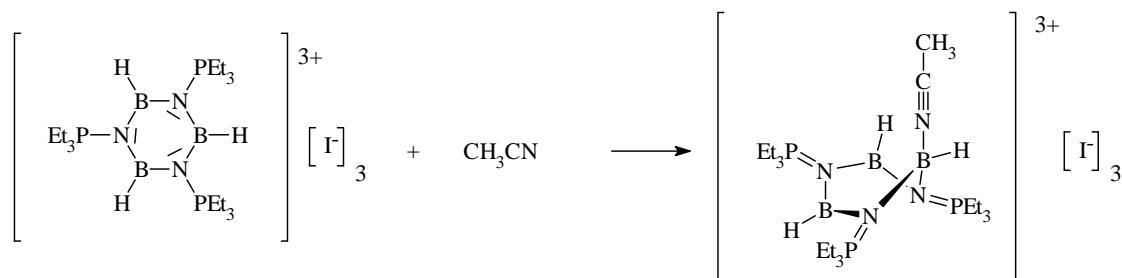
Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]	Winkel	Größe exp. [°]	Größe berech. [°]
B(1)–N(1)	142(1)	141,8	N(1)–B(1)–N(2)	118,3(9)	118,0
B(1)–N(2)	145(1)	148,6	N(2)–B(2)–N(3)	119,2(9)	118,0
B(2)–N(2)	146(1)	148,6	B(1)–N(2)–B(2)	121,0(9)	121,4
B(2)–N(3)	143(1)	141,8	N(1)–B(3)–N(3)	107,9(9)	106,3
B(3)–N(1)	155(1)	159,5	B(1)–N(2)–P(2)	121,2(8)	119,2
B(3)–N(3)	159(1)	159,5	B(2)–N(2)–P(2)	116,8(6)	119,2
N(1)–P(1)	165,9(8)	166,3	N(2)–B(2)–H(2)	120(7)	118,9
N(2)–P(2)	166,9(8)	167,6	N(3)–B(2)–H(2)	121(7)	118,9
N(3)–P(3)	164,3(9)	166,3			

Tabelle 22 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPet}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

## 2.2.3 [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

### 2.2.3.1 Darstellung von [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

Durch Umkristallisieren von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> aus Acetonitril erhält man die Titelverbindung als farblose feuchtigkeitsempfindliche Tafeln, die nur in Donorlösungsmitteln löslich ist. In dieser Reaktion zeigt sich die Lewisacidität von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>, die von nichtionischen Borazinen unbekannt ist.



### 2.2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

Im bandenreichen IR-Spektrum der Titelverbindung werden die bei 2669, 2607 und 2497 cm<sup>-1</sup> auftretenden schwachen Banden BH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die beiden kürzerwellig auftretenden Absorptionen repräsentieren BH-Schwingungen an den sp<sup>2</sup>-hybridisierten B-Atomen. Ihre Frequenzlagen stehen in guter Übereinstimmung mit dem bei [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> (2620 cm<sup>-1</sup>) gefundenen Wert. Die Bande bei 2497 cm<sup>-1</sup> ist als BH-Valenzschwingung am sp<sup>3</sup>-hybridisierten B-Atom zu interpretieren. Bei gleicher Wellenzahl wird auch die BH-Valenzschwingung der sp<sup>3</sup>-hybridisierten B-Atome bei {[(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>} (siehe Seite 74) gefunden. Die scharfen Signale bei 2348 und 2247 cm<sup>-1</sup> sind der durch Fermi-Resonanz aufgespaltenen N≡C-Valenzschwingung des koordinierten Acetonitrilmoleküls zuzuordnen. Die um ca. 40 cm<sup>-1</sup> kürzerwellige Lage im Vergleich zu „freiem“ Acetonitril wird immer bei Koordination von Acetonitril an Lewissäuren beobachtet [41]. Die PN-Valenzschwingungen treten als intensive Banden bei 1102 und 1023 cm<sup>-1</sup> auf. Die Absorptionen bei 1313 und 1206 cm<sup>-1</sup> werden mit guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>2</sub> als BN-Ringschwingungen interpretiert.

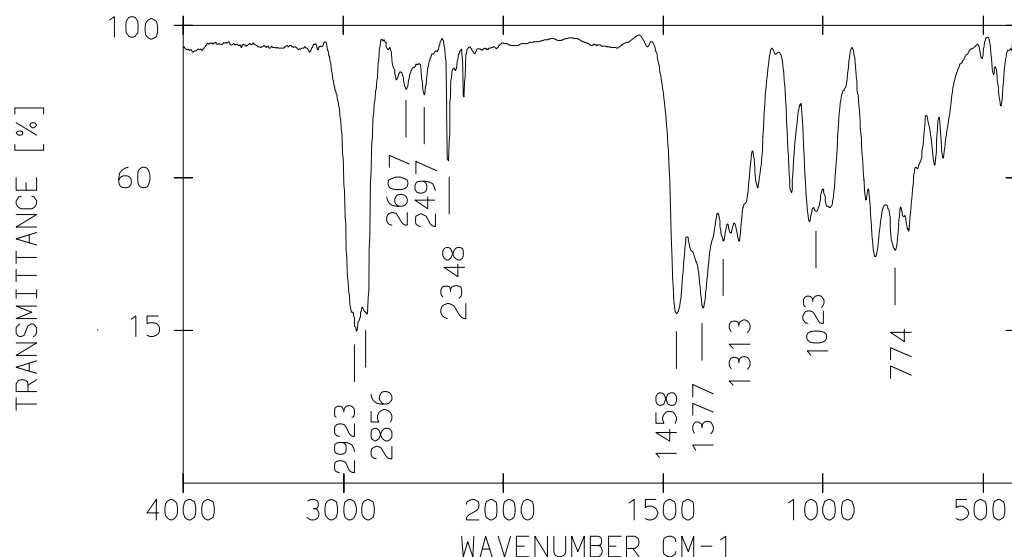


Abbildung 39: IR-Spektrum von  $[(\text{HBNPEt}_3) \bullet (\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
2669	w	$\nu$ B-H
2607	w	$\nu$ B-H
2497	w	$\nu$ B-H
2348	m	$\nu$ $\text{N}\equiv\text{C}$
2247	w	$\nu$ $\text{N}\equiv\text{C}$
1313	st	B-N Ring
1290	st	$\text{PEt}_3$
1263	st	$\nu$ B-N ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )
1206	m	B-N Ring
1102	m	$\nu$ BNP
1023	m	$\nu$ BNP

Tabelle 23: Charakteristische Absorptionen von  $[(\text{HBNPEt}_3) \bullet (\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten wegen der schlechten Löslichkeit in nicht donierenden Lösungsmitteln nur in  $\text{CD}_3\text{CN}$  durchgeführt werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt nur ein Signal bei 19,6 ppm. Offensichtlich sind in Lösung (zumindest im zeitlichen Mittel) alle Boratome identisch. Aufgrund des Befunds der Kristallstrukturanalyse, in deren Rahmen sich neben dem an ein Boratom koordiniertes noch ein weiteres „freies“ Acetonitrilmolekül in der Elementarzelle findet, so erscheint die Bildung eines Addukts mit zwei, oder drei Acetonitrilmolekülen unwahrscheinlich. In Lösung ist also von einem sehr schnellen Austausch der Donormoleküle (die im sehr großen Überschuß vorliegen) an den Boratomen auszugehen. Die Boratome sind im Vergleich zu Boroniumionen (vierfach koordinierte positiv geladene

Borverbindungen) (0 - 6 ppm) [106] stärker entschirmt. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß es sich um ein koalesziertes Signal handelt, welches zwischen den Erwartungswerten für planar und tetraedrisch koordinierten Boratomen liegt. Eine sehr starke Entschirmung wird auch in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für die Phosphorzentren beobachtet. Auch hier findet sich nur ein Signal bei 74,9 ppm. Solche Verschiebungen werden typischerweise für Phosphoniumionen beobachtet [49]. Diese Beobachtungen bestätigen die bei den oben beschriebenen Verbindungen berechneten positiven Partialladungen der Bor- und Phosphoratome. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren setzt sich dieser Trend fort: Hier werden für die an die Phosphorzentren gebundenen Methylengruppen starke Entschirmungen in Vergleich zu den silylierten Edukten gefunden.

### 2.2.3.3 Kristallstrukturanalyse von $\{[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

(Dr. H. Krautscheit)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1254,6(1)$  pm,  $b = 1411,3(1)$  pm und  $c = 2089,9(1)$  pm. Bei 190 K werden 5571 unabhängige Reflexe beobachtet.

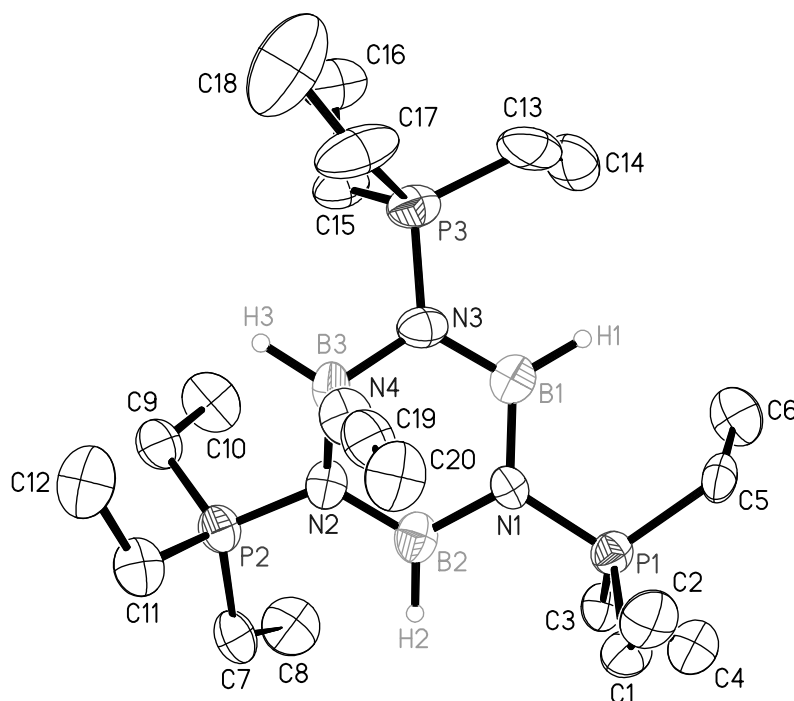
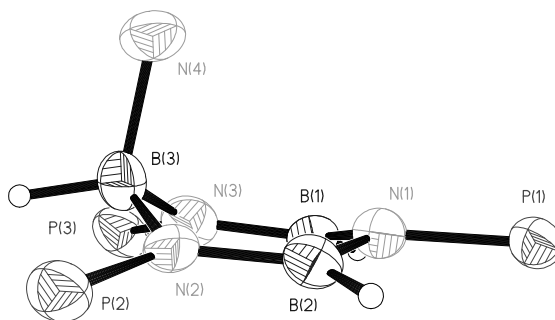


Abbildung 40: Ansicht des Trikatons  $[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$  in der Struktur von  $\{[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (ohne H-Atome)

[106] G. E. Ryschkewitsch, In „*Boron Hydride Chemistry*“ Hrsg.: E. L. Murtterties; Academic Press New York **1975**



Die Verbindung kristallisiert in Form eines Trikations und dreier Iodidanionen, die keine bindenden Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Zusätzlich werden die Lücken in Kristallgitter von Acetonitrilmolekülen aufgefüllt, die ebenfalls keine Kontakte zu den anderen Ionen aufweisen. Das Dikation bildet einen B-N-Sechsrings, wobei alle  $sp^2$ -hybridisierten Atome des Rings nahezu in einer Ebene liegen. Das  $sp^3$ -hybridisierte Boratom ist exocyclisch zu einem Hydridliganden und zu einem Acetonitrilmolekül gebunden und ist aus der Ringebene ausgelenkt.



Die BN-Bindungen im  $sp^2$ -hybridisierten Teil des Rings sind im Mittel 145 pm lang und unterscheiden sich somit nicht wesentlich von denen in  $[(HB(NPEt_3)_3]^3+(\Gamma)_3$  und  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$ . Die gefundenen BN-Ringbindungen zu B3 sind mit 152 pm etwas kürzer als im Fall von  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$ . Die dative Bindung B3-N4 entspricht mit 159 pm dem Erwartungswert für diesen Bindungstyp. Wie auch bei  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$  betragen die PN-Bindungslängen in Mittel 165.7 pm und sind als Einfachbindungen zu interpretieren, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verkürzt sind. Das Acetonitrilmolekül ist linear an B3 koordiniert, wodurch es zur Ausbildung einer nahezu linearen Einheit B3-N4-C19-C20 kommt. Die CN-Bindung des Acetonitrilmoleküls ist mit 112 pm etwas kürzer als in freien Nitrilen (116 pm) [85].

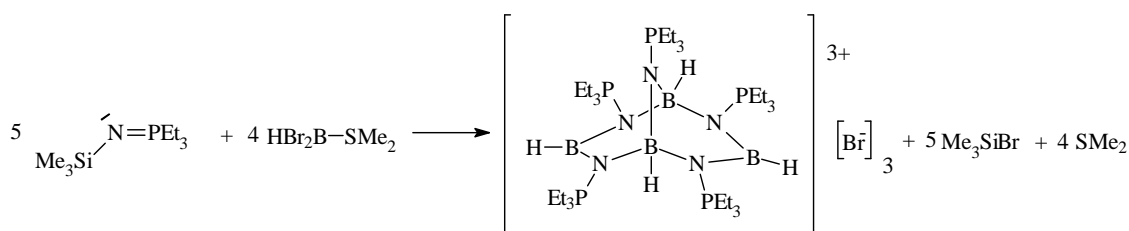
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(3)	143(1)	N(1)–B(1)–N(3)	117,4(8)
B(1)–N(1)	147(1)	N(1)–B(2)–N(2)	118,0(9)
B(2)–N(2)	143(1)	N(2)–B(3)–N(3)	111,5(8)
B(2)–N(1)	147(1)	N(2)–B(3)–N(4)	106,2(8)
B(3)–N(2)	152(1)	N(3)–B(3)–N(4)	106,1(8)
B(3)–N(3)	152(1)	B(1)–N(1)–B(2)	119,9(8)
B(3)–N(4)	159(1)	B(2)–N(2)–B(3)	117,7(8)
P(1)–N(1)	167,3(8)	B(1)–N(2)–B(3)	118,1(8)
P(2)–N(2)	165,0(7)	C(19)–N(4)–B(3)	173,2(9)
P(3)–N(3)	164,2(8)	N(4)–C(19)–C(20)	177(1)
N(4)–C(19)	112(1)		

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  
 $\{[(HBNPEt_3)(CH_3CN)]^3+[I^-]_3\} \cdot CH_3CN$

## 2.2.4 [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>•3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

### 2.2.4.1 Darstellung von [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>•3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

In der Absicht, das Molekül HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darzustellen, wurde ein Äquivalent HBBBr<sub>2</sub>•SMe<sub>2</sub> in Dichlormethan bei Zimmertemperatur mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub> umgesetzt. Nach eintägiger Reaktionsdauer wurde die Reaktionslösung eingengt und mit Diethylether überschichtet. Durch 12-stündiges Ruhigstellen fiel die Titelverbindung in Form feuchtigkeitsempfindlicher, farbloser Rauten an.



Ein plausibler Bildungsmechanismus der Titelverbindung ist in Abbildung 41 gezeigt. Ein Teil des HBBBr<sub>2</sub> reagiert mit Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub> zu dem Intermediat H(Br)BNPEt<sub>3</sub>, welches unter Trimerisierung das oben beschriebene trikationische Derivat des Borazins bildet. Ein anderer Teil des HBBBr<sub>2</sub> reagiert zum ursprünglich erwünschten neutralen Molekül HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. In einer darauffolgenden Reaktion greift die bidentate Lewisbase HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zwei der lewissauren Borzentren des Borazinderivats an und bildet somit die erste bekannte ionische bicyclische Bor-Stickstoffspezies.

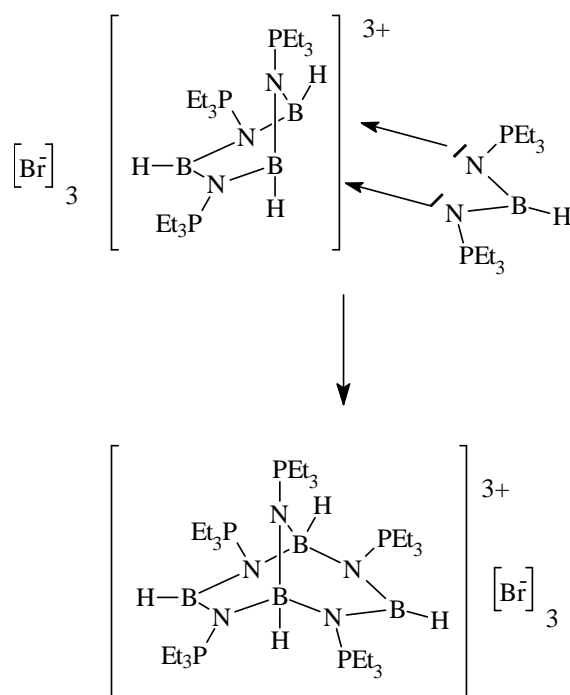


Abbildung 41: Möglicher Bildungsmechanismus für [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>]

Im Unterschied zur Reaktion mit Acetonitril werden hier an zwei B-Atomen des Trikatens dative BN-Bindungen ausgebildet. Im wesentlichen ist diese Beobachtung auf die chelatisierende Wirkung der bidentalen Lewisbase  $\text{HB}(\text{NPet}_3)_2$  zurückzuführen. Die in den Einkristallen der Titelverbindung eingelagerten Dichlormethanmoleküle werden sehr leicht im Vakuum abgegeben. Die Löslichkeit der ionischen Verbindung ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln mäßig bis gut. Schlechte Löslichkeit wird jedoch in gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet.

#### 2.2.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$

Im bandenreichen IR-Spektrum von  $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$  finden sich zwei schwache Banden bei  $2623\text{ cm}^{-1}$  und  $2496\text{ cm}^{-1}$ , die BH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die kürzerwellig liegenden Bande wird von den BH-Bindungen beider planar koordinierten Boratome verursacht, während die zweite Absorption BH-Valenzschwingungen der BH-Gruppen der tetraedrisch koordinierten B-Atome zugeordnet wird. Die insgesamt vier etwa gleich intensiven Bande zwischen  $1300$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  repräsentieren BN-Gerüstschwingungen. Weitere BN-Schwingungen mit starkem PN-Schwingungsanteil werden in Anlehnung an die Ergebnisse der oben besprochenen Borazinderivate bei  $980\text{ cm}^{-1}$  und  $777\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

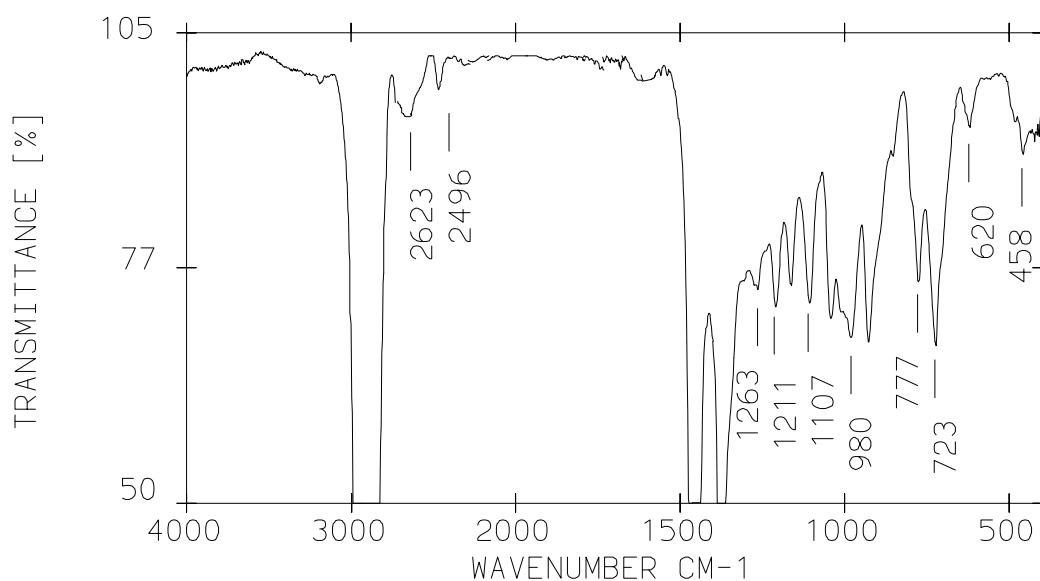


Abbildung 42: IR-Spektrum von  $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Zuordnung
2623	w	ν B-H
2496	w	ν B-H
1263	m	ν B-N Gerüst
1211	m	ν B-N Gerüst
1162	m	ν B-N Gerüst
1107	m	ν B-N Gerüst
1043	m	PEt <sub>3</sub>
1010	m	νBNP
980	m	νBNP
777	m	νBNP
620	m	PEt <sub>3</sub>
459	m	PEt <sub>3</sub>

Tabelle 25: Charakteristische Absorptionen von [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>]

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Titelverbindung in Lösung dieselbe Struktur wie im Festkörper aufweist.

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale etwa gleicher Intensität bei 31,0 ppm und -7,6 ppm. Das stärker abgeschirmte Signal wird den beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten Boratomen zugeordnet und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der oben diskutierten Borazinderivate. Die beiden tetraederisch koordinierten Boratome verursachen das Signal bei -7,6 ppm. Die etwas größere Abschirmung im Vergleich zu dem tetraedrisch koordinierten B-Atom in [H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (-13,0) ist durch den formalen Tausch eines Hydrid- gegen einen Stickstoffliganden zu begründen, der eine höhere Elektronendichte an den Boratomen bewirkt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei Signale beobachtet, die ein Intensitätsverhältnis von 4:1 aufweisen. Das intensivere Signal bei 67,9 ppm wird von den vier Phosphorzentren, die an den BN-Achtring gebunden sind, verursacht. Das verbleibende Signal bei 56,8 ppm ist dem an das Brücken-N-Atom gebundene Phosphoratom zuzuordnen. Die stärkere Abschirmung dieses Phosphorzentrums geht mit einer deutlich kürzeren PN-Bindungslänge einher. Beide Befunde deuten auf eine N=P-Doppelbindung kovalenten Charakters mit weniger stark positiv polarisiertem P-Atom hin. Eine Differenzierung der PEt<sub>3</sub>-Gruppen nach „Achtring“ oder „Brücke“ ist auch in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ersichtlich. Die Andersartigkeit der PN-Bindung des Brückenliganden wird auch durch die um 4 Hz größere <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) Kopplungskonstante gezeigt.

### 2.2.4.3 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2124,8(1) \text{ pm}$ ,  $b = 2307,6(1) \text{ pm}$  und  $c = 2323,1(1) \text{ pm}$ . Bei 190 K werden 21470 unabhängige Reflexe beobachtet.

In der Elementarzelle finden sich zwei kristallographisch unabhängige bicyclische Trikationen. Zwischen den Schichten der Trikationen befinden sich die Bromidgegenionen und pro Zelle sechs unabhängige Dichlormethanmoleküle. Eines der Lösungsmittelmoleküle ist stark fehlgeordnet, wobei sich zwei Splitpositionen für ein Chloratom mit dem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinern lassen. Zwischen den Kationen und Anionen und auch den Dichlormethanmolekülen finden sich keine bindenden Wechselwirkungen.

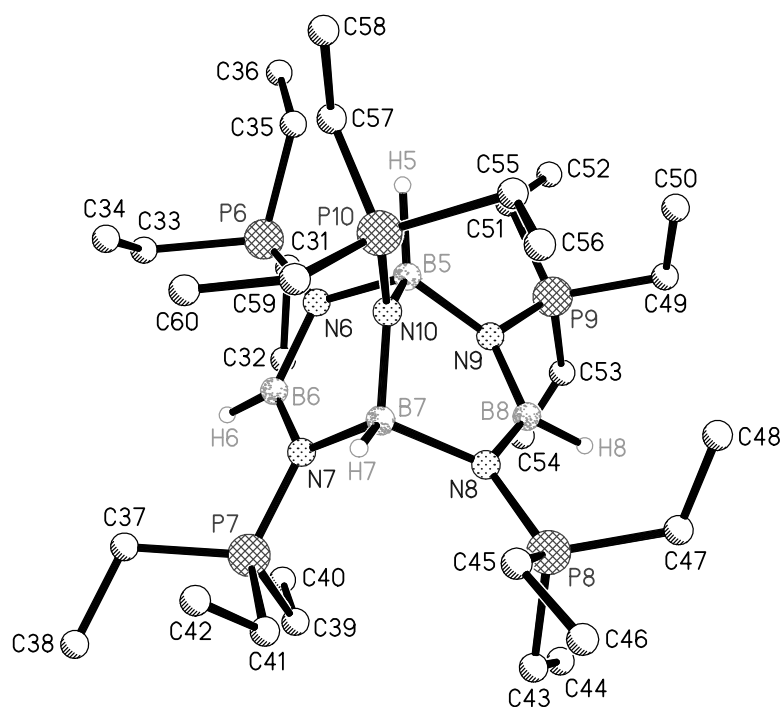
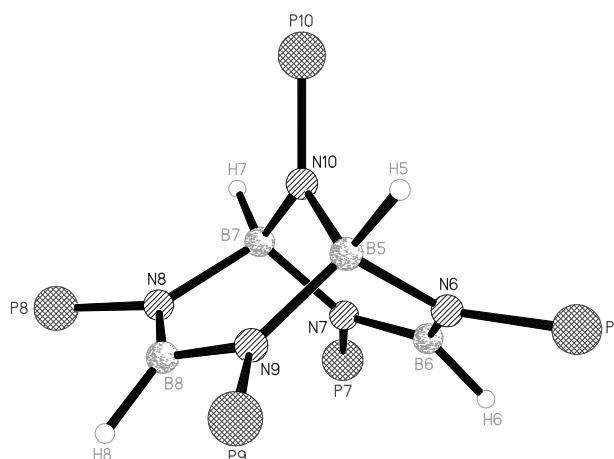


Abbildung 43: Ansicht des Trikations  $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3]^{3+}$  in der Struktur von  $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Trikationen bilden ein bicyclisches BN-Gerüst, bestehend aus einem BN-Achtring, der an den Positionen B5 und B7 von einem (NPet3)<sup>-</sup>-Liganden überbrückt ist. Dieses Grundgerüst ist als isosteres Kohlenstoffanalogon in der Organischen Chemie seit langem bekannt und leitet sich von dem neutralen Kohlenwasserstoff

Bicyclo[3.3.1]nonan ab. Bicyclische BN-Systeme sind bis auf ein Beispiel [107] völlig unerforscht. Einige Vertreter für BN-Achtringe konnten bereits früher strukturell charakterisiert werden [108, 109].

Vergleicht man die Längen der BN-Bindungen des Bicyklus, so lassen sich drei Kategorien unterscheiden: - Bindungen zu den  $sp^2$ -hybridisierten Atomen B6 und B8, die mit 144 pm dem Erwartungswert für 1,5-fach-Bindungen erfüllen, also den Charakter der Bindungen in Borazinen bewahren. - Bindungen zu dem Brückenkopfatom B5 und B7, die mit 161 pm den Erwartungswert von 158 pm für Einfachbindungen leicht überschreiten. - Die BN-Bindungen zum Brückenatom N10, die mit 155 pm als leicht verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren sind. Die Bindungslängen zu den exocyclisch gebundenen  $PEt_3$ -Gruppen sind ebenso nicht identisch. Die vier am Achtring befindlichen PN-Bindungen sind im Mittel mit 165 pm als durch elektrostatische Wechselwirkungen stark verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren. Der verbrückende Phosphaniminatoligand weist jedoch eine kürzere PN-Bindung auf, die mit 158 pm den Erwartungen an eine Doppelbindung genügt.



Eine Analyse der Durchschnittswerte der Ringinnenwinkel zeigt, daß im Achtring an allen N-Atomen mit  $119^\circ$  nahezu der Idealwert einer  $sp^2$ -Hybridisierung erreicht wird. Die Winkel an den Atomen B6 und B8 sind mit  $124^\circ$  etwas aufgeweitet, um Ringspannungen zu vermeiden. Dies ist wegen des geringen Raumanspruchs des exocyclischen Hydridliganden gut möglich. Die Winkelsumme am Brückenatom N10 beträgt  $360^\circ$ , jedoch ist der Ringinnenwinkel mit  $114^\circ$  deutlich kleiner als die beiden exocyclischen Winkel.

[107] P. C. Thomas, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1130

[108] P. T. Clarke, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1172

[109] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stocker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 900

Bindung	Länge [pm]	Länge [pm] zweites Individuum	Winkel	Größe [°]	Größe [°] zweites Individuum
B(1)–N(1)	160 (3)	159 (3)	N(5)–B(1)–N(1)	107 (2)	103 (2)
B(1)–N(4)	164 (3)	161 (3)	N(5)–B(1)–N(4)	106 (2)	106 (2)
B(3)–N(2)	157 (3)	165 (3)	N(5)–B(3)–N(2)	109 (2)	106 (2)
B(3)–N(3)	160 (4)	162 (3)	N(5)–B(3)–N(3)	106 (2)	108 (2)
an sp <sup>3</sup> -B im Mittel		161	am Brückenkopf in Mittel		106
B(4)–N(3)	146 (3)	148 (3)	B(1)–N(1)–B(2)	117 (2)	116 (2)
B(4)–N(4)	140 (3)	139 (3)	B(2)–N(2)–B(3)	121 (2)	120 (2)
B(2)–N(1)	143 (3)	142 (3)	B(3)–N(3)–B(4)	117 (2)	114 (2)
B(2)–N(2)	147 (3)	144 (3)	B(4)–N(4)–B(1)	123 (2)	123 (2)
an sp <sup>2</sup> -B im Mittel		144	an N im 8-Ring im Mittel		119
B(1)–N(5)	156 (2)	151 (2)	N(1)–B(2)–N(2)	123 (2)	125 (2)
B(3)–N(5)	157 (2)	156 (2)	N(3)–B(4)–N(4)	122 (2)	124 (2)
an Brücke im Mittel		155	an sp <sup>2</sup> -B im Mittel		124
P(1)–N(1)	163 (2)	167 (2)	N(1)–B(1)–N(4)	110 (1)	111 (1)
P(2)–N(2)	166 (2)	164 (1)	N(2)–B(3)–N(3)	111 (1)	110 (1)
P(3)–N(3)	165 (2)	164 (2)			
P(4)–N(4)	165 (2)	166 (2)			
an 8-Ring im Mittel		165	am Brückenkopf in Mittel		111
P(5)–N(5)	158 (1)	158 (1)	B(1)–N(5)–B(3)	112 (1)	116 (1)
an Brücke im Mittel		158	an Brücke im Mittel		114

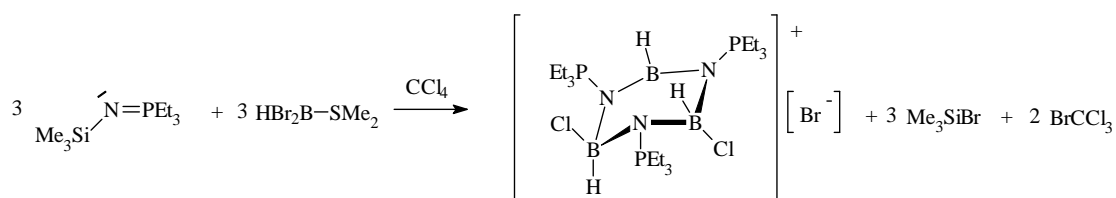
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von



## 2.2.5 $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

### 2.2.5.1 Darstellung von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

Bei dem Versuch, ein trikationisches Derivat des Borazins mit drei Bromidgegenionen herzustellen, wurde  $\text{HBBR}_2 \bullet \text{SMe}_2$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in Dichlormethan umgesetzt. Nach eintägiger Reaktionszeit wurde ein Teil des Lösungsmittels abgezogen und die Reaktionslösung mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, um salzartige Verbindungen auszufällen. Nach einigen Monaten bildeten sich farblose Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Wie die Reaktionsgleichung zeigt, hat ein Halogenaustausch zwischen dem Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  und der zunächst gebildeten Borverbindung stattgefunden.



In der Reaktion wurde wieder eine Spezies aufgebaut, die pro Boratom einen Phosphaniminatoliganden, einen Hydridoliganden und ein Halogenidion enthält. Im Gegensatz zu  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  ist hier jedoch ein monokationischer BN-Sechsring erhalten worden, da zwei Halogenidliganden an Boratome des Rings gebunden sind.

### 2.2.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt in Dichlormethanlösung bei Zimmertemperatur zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. Das intensitätsstärkere Signal bei -6,9 ppm wird den beiden vierfach koordinierten Boratomen des Rings zugeordnet. Das verbleibende planar umgebene Boratom des Rings wird dem Signal bei 31 ppm zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen der Boratome der Titelverbindung sind denen in dem Dikation  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}$  nahezu gleich. Die Reduktion der Gesamtladung und der Austausch von Hydrid- gegen Chloridliganden beeinflussen die Lage der Resonanzen nur wenig.



### 2.2.5.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}] \cdot \text{CCl}_4$

(Priv. Doz. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1237,9(3)$  pm,  $b = 1214,1(3)$  pm,  $c = 2402,4(4)$  pm und  $\beta = 93,52(1)$ . Bei 190 K werden 6282 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die Verbindung kristallisiert in Form von Kationen mit zentralem BN-Sechsring, Bromidanionen und einem  $\text{CCl}_4$ -Molekül pro Formeleinheit, die keine bindenden Wechselwirkungen untereinander aufweisen. Es bilden sich Schichten aus Kationen mit dazwischen-liegenden Schichten aus Bromidionen und  $\text{CCl}_4$ -Molekülen. Eine Methylgruppe des Kations ist in zwei Positionen fehlgeordnet. Es lassen sich zwei Splitpositionen mit dem Besetzungsfaktor 0,5 für C16 verfeinern. Die in Abbildung 44 als Cl2 bezeichnete Position ist zu 85% mit Cl-Atomen und zu 15% mit Br-Atomen besetzt.

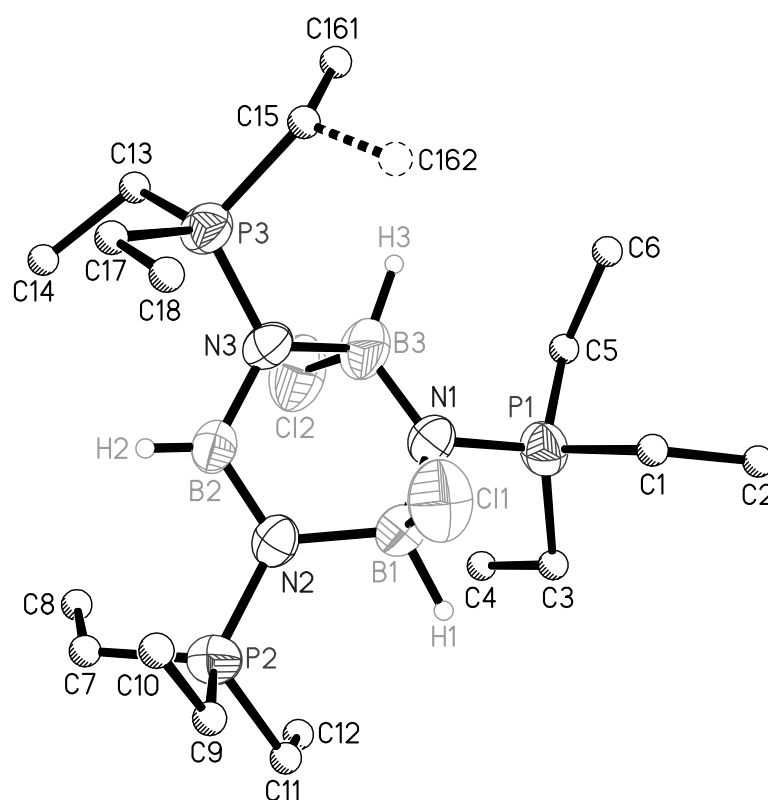
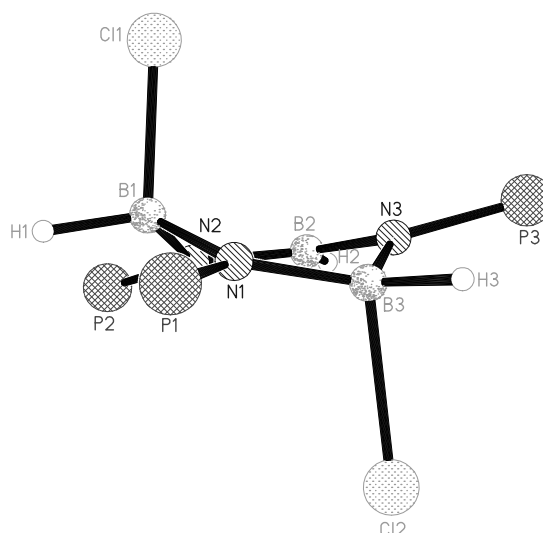


Abbildung 44: Struktur des Kations  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3]^+$  (ohne H-Atome an Alkylresten)

Abbildung 45: Ringgerüst von  $[B_3H_3Cl_{1,85}Br_{0,15}(NPEt_3)_3][Br] \cdot CCl_4$ 

Das Kation wird aus einem zentralen BN-Sechsring mit verzerrter Bootkonformation gebildet (Abbildung 45). Alle drei N-Atome sind mit Winkelsummen von  $358^\circ$  bis  $360^\circ$  nahezu planar umgeben und folglich als  $sp^2$ -hybridisiert anzusehen. Ebenso ist das planar koordinierte Boratom B2 mit einer Winkelsumme von  $357,9^\circ$   $sp^2$ -hybridisiert. Die beiden vierfach koordinierten Boratome sind exocyclisch zu je einem Hydrid- und einem Halogenidliganden gebunden. Die für eine  $sp^3$ -Hybridisierung von B1 und B3 ideale tetraedrische Geometrie ist in beiden Fällen aufgrund der Ringbildung und der unterschiedlichen Größe der exocyclischen Liganden verzerrt.

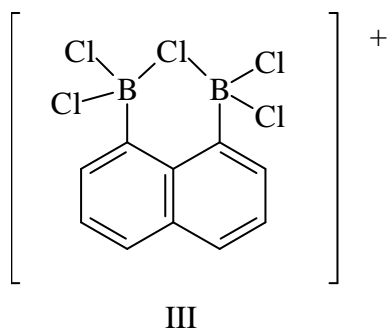
Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]	Winkel	Größe exp. [°]
B(1)–N(1)	151(1)	153,4	N(1)–B(1)–N(2)	108,6(9)
B(1)–N(2)	156(1)	159,1	N(2)–B(2)–N(3)	117,7(9)
B(2)–N(2)	140(1)	143,9	N(1)–B(3)–N(3)	112(1)
B(2)–N(3)	146(1)	144,2	B(1)N(1)–B(3)	122,0(9)
B(3)–N(1)	147(1)	154,5	B(1)–N(2)–B(2)	117,9(8)
B(3)–N(3)	152(1)	157,7	B(2)–N(3)–B(2)	118,4(9)
B(1)–Cl(1)	197(1)	192,8	N(1)–B(1)–Cl(1)	110,8(7)
B(3)–Cl(2)	224(1)	193,7	N(1)–B(3)–Cl(2)	106,6(8)
N(1)–P(1)	163,7(8)	163,2	B(1)–N(1)–P(1)	116,2(7)
N(2)–P(2)	165,6(8)	164,9	B(2)–N(2)–P(2)	118,9(7)
N(3)–P(3)	166,8(2)	165,0	B(3)–N(3)–P(3)	120,4(7)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von

$[B_3H_3Cl_{1,85}Br_{0,15}(NPEt_3)_3][Br] \cdot CCl_4$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[B_3H_3Cl_2(NPH_3)_3]^+$

Die BN-Bindungen zum planar umgebenen B2-Atom sind mit durchschnittlich 143 pm fast 10 pm kürzer als die Ringbindungen zu den vierfach koordinierten B-Atomen B1 und B3, die durchschnittlich 152 pm betragen. Die PN-Bindungen sind im Mittel

mit 165 pm am äußersten Ende des Erwartungsbereichs für PN-Doppelbindungen einzuordnen. Die Bindungen sind als Einfachbindungen zu interpretieren, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verstärkt werden. Die „BCl“-Bindungen sind mit 197 pm und 224 pm sehr unterschiedlich lang. Aufgrund der oben erwähnten Teilbesetzung der Position Cl2 durch Bromatome ist die B3-Cl2-Bindungen deutlich länger als die B1-Cl1-Bindung. Dennoch ist die gefundene Bindungslänge von 224 pm deutlich größer als bisherige Erfahrungen mit BBr-Bindungen (190-207 pm) [110] von vierfach koordinierten Boratomen zeigen. Ebenso ist auch die B1-Cl1-Bindung mit 197 pm als sehr lange Einfachbindung anzusehen. Als Durchschnittswert [111] für eine BCl-Bindung an einem vierfach koordinierten Boratom wird 185,1 pm angegeben. Besonders lange BCl-Bindungen (192 bzw. 201 pm) [112] finden sich auch in dem Molekülkation III (siehe Abbildung), in dem eine intramolekulare dative Bindung zu einem verbrückenden Chloroliganden realisiert wird.



Die Elongation der Bor-Halogen-Bindungen der Titelverbindung ist mit Kenntnis der trikationischen Spezies  $[\text{HBNPET}_3]_3^{3+}$  leichter zu verstehen. Tauscht man die leichteren Halogensubstituenten durch ihr homologes Iod aus, so werden keine kovalenten Bindungen zu den Boratomen beobachtet. Im Einklang mit dem HSAB-Prinzip bedeutet das, daß die im Vergleich zu  $\text{I}^-$  härteren Basen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  bessere Wechselwirkungen mit den harten, sauren Borzentren eingehen können. Zusätzlich steigt in der Reihe  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$  das Überlappungsintegral der Bor-Halogen-Bindung aufgrund der immer kleiner werdenden Atomradien stark an, so daß Bor-Halogen-Bindungen der leichteren Homologen schwerer spaltbar sind. Die Bor-Halogen-Bindungen der Titelverbindung können als dative Bindungen zweier Halogenidionen zum Triktion  $[\text{HBNPET}_3]_3^{3+}$  gedeutet werden.

[110] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale und maximale BBr-Bindungslänge aus 18 Eintragungen von Verbindungen mit vierfachkoordinierten Boratom; Durchschnitt 200,3 pm

[111] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale (177 pm) und maximale (201,2 pm) BCl-Bindungslänge aus 92 Eintragungen von Verbindungen mit vierfach koordinierten Boratom

[112] H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, 6, 1134

### 3.2.5.4 Quantenchemische Berechnungen des Kations $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$

(M. Diedenhofen)

Für die Titelverbindung wurde ein Modellion auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Beim Vergleich der experimentellen Daten der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3]^+$  mit der optimierten Geometrie von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$ , zeigt sehr große Unterschiede.

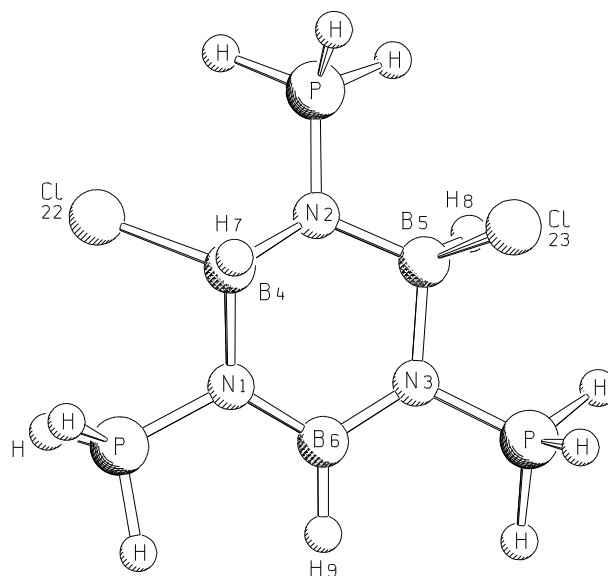


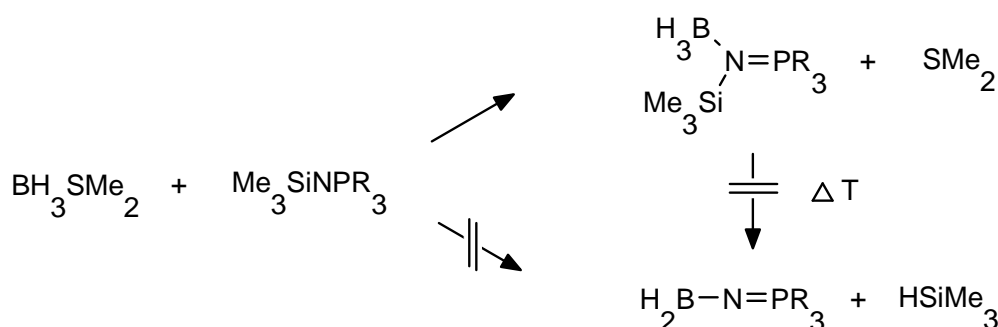
Abbildung 46: Ansicht der optimierten Geometrie von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$

Die Konformation des optimierten Modellions unterscheidet sich deutlich von der experimentell bestimmten Struktur. So sind die Halogenidliganden in der experimentell bestimmten Struktur als axiale Substituenten anzusehen, die nahezu senkrecht zur „Ringebene“ stehen (siehe Abbildung 45). Die berechnete Geometrie weist hingegen einen axialen und einen äquatorialen Halogenidliganden auf. Die Substitution der Ethylreste der P-Atome durch H-Atome erweist sich als zu modellhaft. Der äquatoriale Chloridligand kommt den beiden benachbarten  $\text{PH}_3$ -Gruppen sehr nahe (P-Cl Abstand 302 pm), dies ist im Falle von Ethylsubstituenten an den P-Atomen aus sterischen Gründen nicht möglich. Hier ist der Grund für die in Festkörper gefundene biaxiale Stellung der Chloridliganden zu suchen. Trotz der veränderten Konformation werden auch in der berechneten Geometrie vergleichsweise lange BCl-Bindungen (193 pm) gefunden, die die oben diskutierte BCl-Bindungssituation bestätigen.

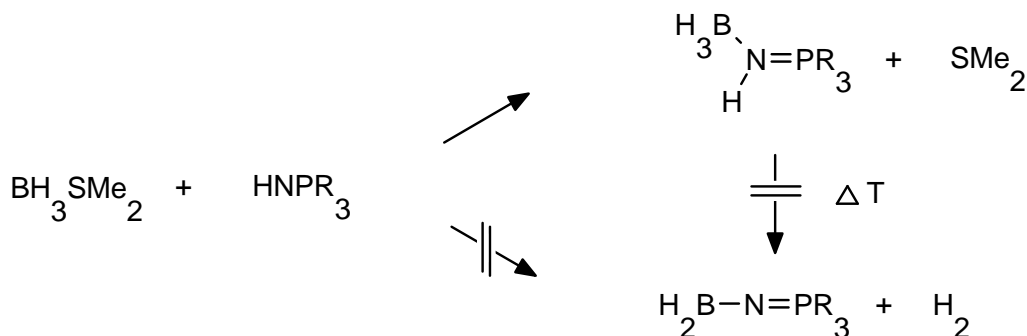
## 2 Hydridoboran-Phosphanimin- und Phosphaniminatokomplexe

### 2.1 Donor-Akzeptor-Komplexe von Boran mit Phosphanimin

Analog der Reaktionen von Borhalogeniden mit Phosphanimin wurde Borandimethylsulfid-Komplex mit silylierten Phosphanimin in der Absicht umgesetzt, Hydrioboran-Phosphaniminatokomplexe herzustellen. Die erhoffte Abspaltung von Trimethylsilan konnte auch unter thermischer Energiezufuhr nicht erreicht werden.

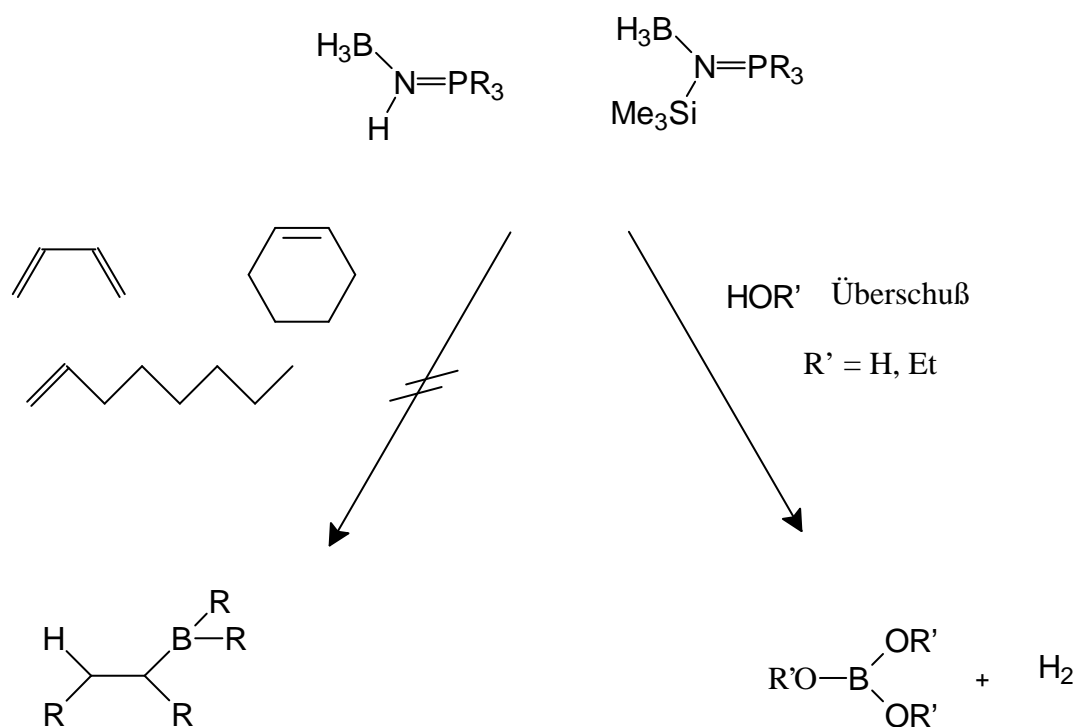


Die für Alkalimetallhydride praktikable Reaktion [83], von  $\text{HNPR}_3$  mit  $\text{MH}$  durch Wasserstoffabspaltung eine Metall-Stickstoff-Bindung aufzubauen, scheitert im Falle des Borhydrids ebenfalls.



Die erhaltenen Addukte wurden auf ihr Potential als Hydroborierungsreagentien untersucht. Weder mit 1-Octen oder Cyclohexen noch mit Butadien konnte eine Hydroborierungsreaktion beobachtet werden. Offensichtlich ist die hierfür erforderliche Lewisacidität der Boratome durch die koordinative Bindung an den Iminoliganden soweit herabgesetzt, daß eine Hydroborierung nicht mehr stattfindet. Reaktionen mit protonenaktiven Substanzen führen erwartungsgemäß zu einer Wasserstoffentwicklung und z.B. Borsäurederivaten. Siehe dazu auch Kapitel 3.5.

[83] S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *unveröffentlichte Ergebnisse*



### 2.1.1 Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ und der Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$

Die Boranaddukte an silylierte Phosphanimine mit  $\text{R} = \text{Me, Et}$  und  $\text{Ph}$  lassen sich in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von Borandimethylsulfid-Komplex mit  $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$  in Dichlormethan darstellen. Die reinen Verbindungen werden als farblose Feststoffe durch Abkondensieren des Lösungsmittels gewonnen. Aufgrund der etwas geringeren Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen können durch Umkristallisieren aus Pentan von allen Verbindungen Einkristalle erhalten werden.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von Borandimethylsulfidkomplex mit Triphenylphosphanimin in Toluol bei Zimmertemperatur führt unter Abspaltung von Dimethylsulfid zu  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$ . Es fällt schon während der Zugabe von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  aus dem Reaktionsgemisch in Form eines farblosen Pulvers aus. Durch Waschen mit wenig kaltem Pentan läßt es sich in reiner Form gewinnen.  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPH}_3$  ist sehr gut in Dichlormethan und weniger gut in Kohlenwasserstoffen löslich. Die Verbindung ist stark hydrolyseempfindlich.

Die Addukte sind thermisch äußerst stabil, sie lassen sich unzersetzt destillieren.

### 2.1.2 Spektroskopische Befunde von Verbindungen des Typs $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPPh}_3$

Für die Schwingungsspektren dieser Verbindungen werden zusätzlich zu den inneren Schwingungen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe und der  $\text{PR}_3$ -Gruppe Banden für die  $\text{BH}_3$ -Gruppe erwartet. Unter Annahme lokaler  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie am B-Atom sind zwei IR-aktive BH-Valenzschwingungen zu erwarten, und zwar eine der Rasse E, die kürzerwellig und mit größerer Intensität auftritt als die zweite der Rasse  $\text{A}_1$ . Wie schon bei anderen Lewissäure-Addukten der Phosphanimine [24] wird eine langwellige Verschiebung der PN-Bande erwartet.

Die bei allen Verbindungen auftretende Signalgruppe um  $2300 \text{ cm}^{-1}$  ist eindeutig BH-Valenzschwingungen zuzuordnen. Im Spektrum von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  (siehe Abbildung 20), das am besten aufgelöst ist, werden insgesamt vier Signale beobachtet, wobei zwei sehr intensiv sind. Die Verdopplung der erwarteten Zahl von Banden ist durch das Vorhandensein der  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotope bedingt. Typischerweise sind die Banden des  $^{10}\text{B}$ -Isotops um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  kürzerwellig [84] und durch die natürliche Häufigkeit von 20,31 % [85] entsprechend weniger intensiv. Weder der Austausch der organischen Substituenten der P-Atome, die maßgeblich die Lewisbasizität der N-Atome bestimmen, noch der Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen ein H-Atom übt einen Effekt auf die Lage der BH-Banden aus. Entscheidend im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen ändern sich jedoch die Lagen der PN-Valenzschwingungen: Sie werden um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben, was leicht mit der durch die Koordination des N-Atoms an das Borzentrum geschwächte PN-Doppelbindung erklärbar ist. Diese langwellige Verschiebung der PN-Bande wird in noch größerem Maße (ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) bei Addukten der Trimethylverbindungen [24] der höheren Homologen Al, Ga, und In an Phosphanimine beobachtet. Die BN-Valenzschwingungen treten bei ca.  $900 \text{ cm}^{-1}$  auf, was sich im Einklang mit anderen Boran-Stickstoffaddukten befindet [86]. Die BN-Valenzschwingung wird mit abnehmender Lewisbasizität der N-Atome etwas langwellig verschoben. Die Lewisbasizität der N-Atome wird durch I-Effekte der organischen Substituenten der P-Atome gesteuert und nimmt in der Reihe  $\text{Ph} < \text{Me} < \text{Et}$  zu. Im Spektrum von  $\text{BH}_3 \cdot \text{HNPPPh}_3$  wird eine sehr scharfe Bande bei  $3296 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die von HN-Valenzschwingung herrührt. Die inneren Schwingungen der

[84] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York 1981

[85] Holleman-Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin New York, 1995

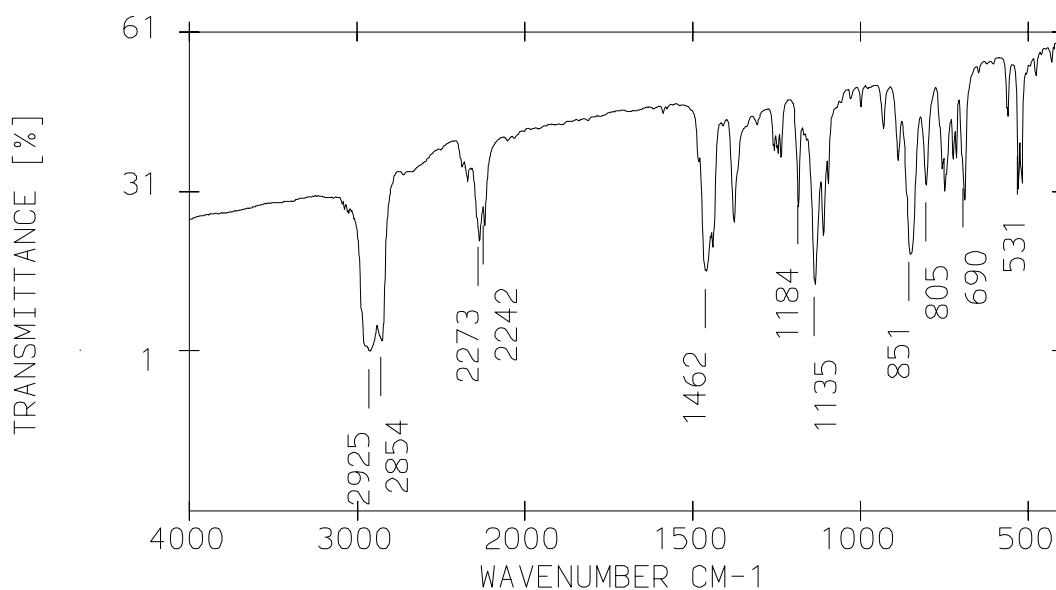
[86] W. Sawodny, J. Goubeau, *Z. Phys. Chem.* **1965**, 44, 227

SiMe<sub>3</sub>-Gruppe und der PR<sub>3</sub>-Gruppe werden in allen Spektren nahezu lagekonstant zu den Ausgangsverbindungen [24] aufgefunden.

BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPM <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPEt <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> •HNPPPh <sub>3</sub>	Zuordnung
Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Bande [cm <sup>-1</sup> ]	
			3296 st	v NH
		2378 sch, m		v <sub>as</sub> <sup>10</sup> B-H
2346 sch, m	2349 sch, st	2344 sch, st	2341 schw	v <sub>s</sub> <sup>10</sup> B-H
2276 s	2273 sst	2273 st	2281 st	v <sub>as</sub> <sup>11</sup> B-H
		2242 st	2248 st	v <sub>s</sub> <sup>11</sup> B-H
1314 m				PR <sub>3</sub>
1297 m				
1291 m				
1256 sch, m	1258 m	1258 m	1259 m	v <sub>as</sub> NP
1245 st	1246 st	1248 m		δ CH <sub>3</sub> Si
		1238 m		PR <sub>3</sub>
1200 st	1192 st	1184 st	1178 st	v <sub>as</sub> NP
1141 sst	1139 m	1135 sst		δ CH <sub>3</sub> Si
973 st	1040 m	1111 m	1114 sst	PR <sub>3</sub>
950 st	1028 m	1098 m	1045 st	PR <sub>3</sub>
	1018 m	999 m	997 m	PR <sub>3</sub>
895 st	897 m	888 m	925 m	v BN
841 st	845 sst	851 sst		ρ CH <sub>3</sub> Si
	809 m	805 m		ρ CH <sub>3</sub> Si
	775 s			PR <sub>3</sub>
756 m	753 s	756 m	756 m	PR <sub>3</sub>
747 m		714 m	717 st	PR <sub>3</sub>
675 m	678 s	691 m	694 st	v <sub>s</sub> PC <sub>3</sub>
635 m	625 s	649 schw		v <sub>s</sub> SiC <sub>3</sub>
		531 m	527 sst	PR <sub>3</sub>
		520 m	498 m	PR <sub>3</sub>

Tabelle 14: Charakteristische Absorptionen von BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPM<sub>3</sub>,  
BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub>•Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>3</sub> und BH<sub>3</sub>•HNPPPh<sub>3</sub>



Abbildung 20: IR-Spektrum von  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ 

In den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird je ein Signal beobachtet, wobei die Signale der beiden Alkylderivate ( $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPtEt}_3$ ) und von  $\text{BH}_3\cdot\text{HNPPPh}_3$  bei etwa gleicher Verschiebung auftreten. Das Signal des silylierten Phenylderivats ( $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ ) ist zu tieferem Feld verschoben. Durch die schlechteren Donoreigenschaften von  $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  gegenüber den Alkyldervaten ist die Elektronendichte am B-Atom von  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  ebenfalls geringer. Die Protonen-gekoppelt aufgenommenen Spektren zeigen für die Alkylderivate und  $\text{BH}_3\cdot\text{HNPPPh}_3$  erwartungsgemäß je ein Quartett mit Kopplungskonstanten um 90 Hz, die auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wiedergefunden werden. Für das silylierte Phenylderivat wurde nur ein breites Singulett beobachtet. Auch im  $^1\text{H}$ -MNR-Spektrum dieser Verbindung ist nur ein breites Koaleszenzsignal zu beobachten. Diese Effekte werden auf einen intramolekularen Austausch von  $\text{BH}_3$ -Gruppen zurückgeführt. Insgesamt stimmen die Ergebnisse sehr gut mit bekannten Boran-Amin-Addukten [25] überein, für die chemische Verschiebungen von -24 bis -10 ppm und  $^1\text{J}\{^{11}\text{B}-^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten von 100 bis 83 Hz beobachtet wurden.

$\text{BH}_3\cdot\text{R}'\text{NPR}_3$	$\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Multiplicität	$^1\text{J}\{^{11}\text{B}-^1\text{H}\}$ [Hz]
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Et}$	-21,23	q	88,9
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Me}$	-20,62	q	95,4
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Ph}$	-16,46	s, br	
$\text{R}' = \text{H}; \text{R} = \text{Ph}$	-20,77	q	83,2

Tabelle 15:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C) von Verbindungen des Typs  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MNR-Spektren der Boranaddukte wird je ein Singulett beobachtet. Vergleicht man die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Boranaddukte mit denen der Ausgangsverbindungen [87], so ist in allen Fällen eine deutliche Tieffeldverschiebung zu beobachten. Durch die Koordination der Borangruppe an das N-Atom wird auch die Elektronendichte am P-Atom deutlich herabgesetzt. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt bei dem Ethylderivat. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem schwingungsspektroskopischen Befund, denn hier wurde die größte langwellige Verschiebung der NP-Valenzschwingungen beobachtet. Eine Entschirmung von ca. 70 ppm, im Vergleich zur Ausgangsverbindung wurde auch in  $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  [22] beobachtet.

	$\text{BH}_3 \cdot \text{R}'\text{NPR}_3$ $\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\text{R}'\text{NPR}_3$ [87] $\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Et}$	53,81	-14,1
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Me}$	31,38	3,5
$\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}, \text{R} = \text{Ph}$	35,95	1,5
$\text{R}' = \text{H}, \text{R} = \text{Ph}$	36,03	21,9 [88]

Tabelle 16: Vergleich von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Verbindungen des Typs  $\text{BH}_3 \cdot \text{R}'\text{NPR}_3$  mit Verbindungen des Typs  $\text{R}'\text{NPR}_3$

### 2.1.3 Kristallstrukturanalysen von $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$

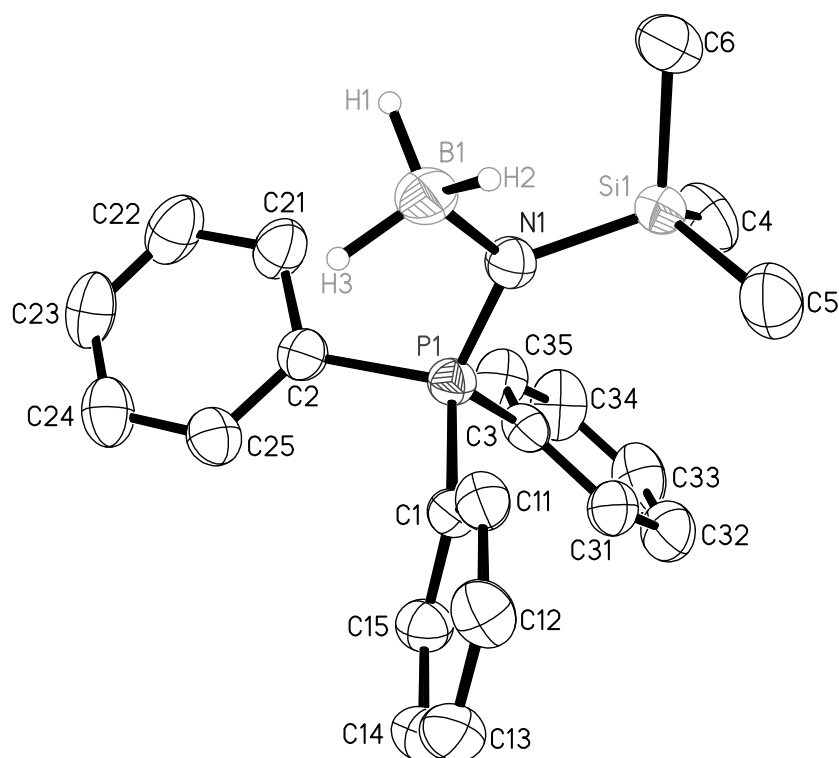
(C. Müller, A. Dashti, Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen zwischen dem ethyl- und phenylsubstituierten Derivat deutliche Unterschiede. Aus diesem Grund wurden von beiden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen angefertigt, um festzustellen, ob dieser Trend im Festkörper auch beobachtet wird.

$\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 934,6(1)$  pm,  $b = 1398,6(1)$  pm,  $c = 1626,1(1)$  pm und  $\beta = 103,52(1)^\circ$ .

[87] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 328

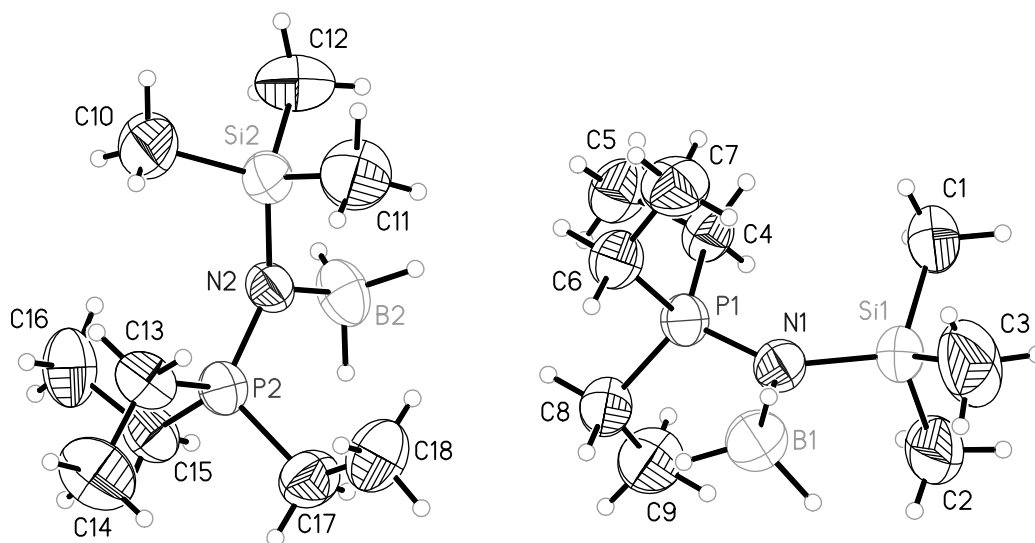
[88] H.-J. Christau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515

Abbildung 21: Ansicht von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  (ohne H-Atome an C-Atomen)

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	163,9(5)	B(1)–N(1)–P(1)	112,8(2)
N(1)–P(1)	159,8(3)	Si(1)–N(1)–P(1)	129,9(2)
N(1)–Si(1)	175,9(3)	B(1)–N(1)–Si(1)	115,1(2)
P(1)–C im Mittel	181,1(3)	H–B(1)–N(1) im Mittel	109(1)
Si(1)–C im Mittel	185,0(4)	N(1)–Si(1)–C im Mittel	109,4(2)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ 

$\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPet}_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 710,9(4)$  pm,  $b = 1465,9(3)$  pm,  $c = 1536,0(3)$  pm,  $\alpha = 107,05(2)^\circ$ ,  $\beta = 99,40(3)^\circ$ ,  $\gamma = 97,41(3)^\circ$ . In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige aber chemisch äquivalente Moleküle. Es handelt sich um Rotationsisomere, die durch gleichzeitige Rotation um die BN- und SiN-Bindung um je  $60^\circ$  zur Deckung gebracht werden können.

Abbildung 22: Ansicht der beiden Rotationsisomere von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ 

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(1)	164,8(8)	B(1)–N(1)–P(1)	112,3(4)
N(1)–P(1)	160,7(4)	Si(1)–N(1)–P(1)	133,1(3)
N(1)–Si(1)	173,8(4)	B(1)–N(1)–Si(1)	114,5(4)
P(1)–C	179,7	H–B(1)–N(1)	109(1)
Si(1)–C	187,6	N(1)–Si(1)–C	110,4(3)
B(2)–N(2)	163,5(7)	B(2)–N(2)–P(2)	113,4(4)
N(2)–P(2)	160,7(4)	Si(2)–N(2)–P(2)	132,1(2)
N(2)–Si(2)	173,3(4)	B(2)–N(2)–Si(2)	114,1(4)
P(2)–C	179,7	H–B(2)–N(2)	109(1)
Si(2)–C	187,6	N(2)–Si(2)–C	110,4 (3)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ 

Abbildung 22 zeigt eine Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  der asymmetrischen Einheit. Die B-N-Bindung entspricht einer dativen Donor-Akzeptorbindung. Sie ist jedoch mit 164,8 pm signifikant länger als die B-N-Bindung in dem Boran-Phosphan-Imin-Addukt  $[\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{Me})\text{PEt}_3]$  mit 157,8 pm [89] oder in  $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  mit 168,3 pm [22]. Das Stickstoffatom der Titelverbindung ist mit einer Winkelsumme von  $359,9^\circ$  wie bei anderen Donor-Akzeptor-Verbindungen von silylierten Phosphaniminen planar koordiniert. Der P-N-Si-Winkel ist mit  $133,1^\circ$  deutlich gegenüber dem Idealwert von  $120^\circ$  aufgeweitet, was im Wesentlichen sterische Ursachen hat. Im Vergleich zum  $\text{BF}_3$ -Addukt ist sowohl die P=N-Bindung als auch die Si-N-Bindung um jeweils etwa 3 pm kürzer. Die in

[89] W. K. Holley, G. E. Ryschkewitsch, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 171

Abbildung 21 wiedergegebene Struktur des Phenylderivats weist im Rahmen der Standardabweichungen keine veränderten Bindungslängen oder -winkel auf. Im Festkörper finden sich jedoch keine Rotationsisomere wie in Ethylderivat. Für die unterschiedlichen spektroskopischen Befunde der beiden Derivate konnte im Festkörper keine Entsprechung gefunden werden.

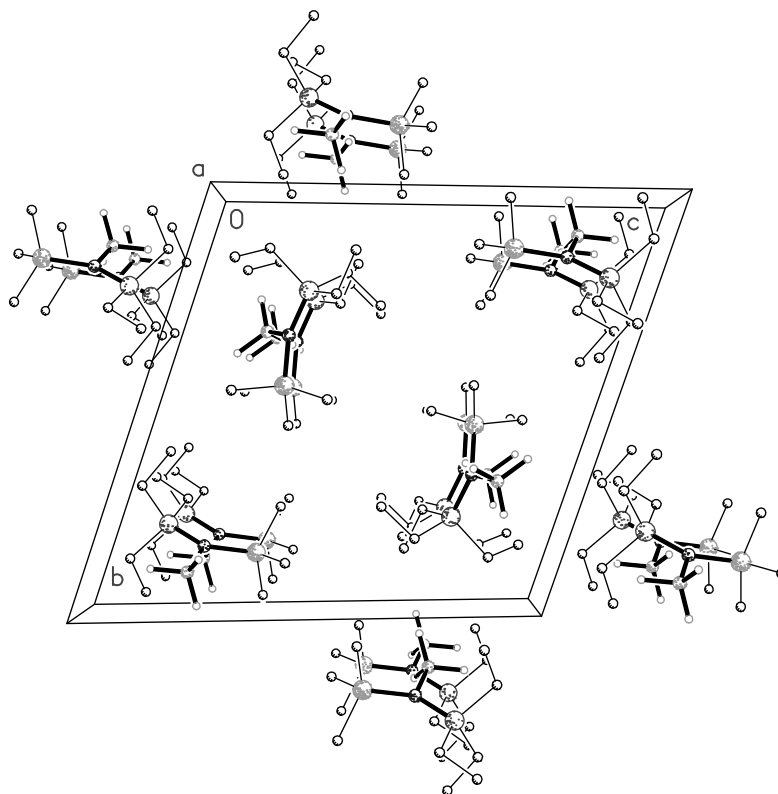


Abbildung 23: Zellbild von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPtEt}_3$  entlang der kristallographischen Achse *a*

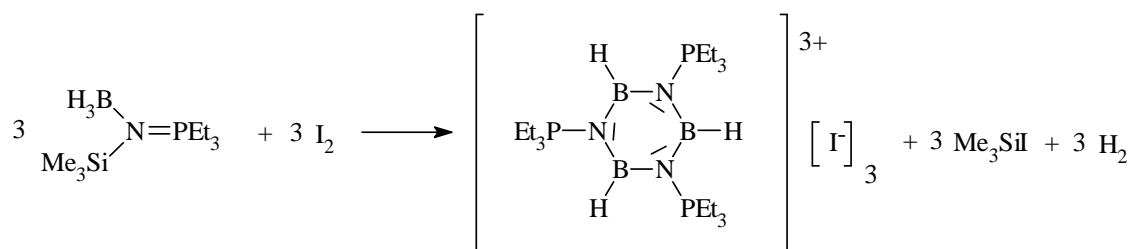
## 2.2 Hydrido-halogenoboran-phosphaniminatokomplexe

Die seit langem bekannten Reaktionen von Boranen und Boranaddukten mit Halogenen, bei denen unter Wasserstoffentwicklung Bor-Halogen-Bindungen geknüpft werden, nehmen bei der Verwendung von Phosphaniminboranen einen überraschenden Verlauf: Es werden bisher unbekannte, mehrfach positiv geladene Borazinderivate gebildet. Der Zugang zu dieser neuen Substanzklasse wird offenbar durch das gleichzeitige Vorhandensein eines sehr guten Stickstoffdonors und einer guten Abgangsgruppe am N-Atom im Edukt ermöglicht. Die oben beschriebenen Boranaddukte können durch Reaktionen mit Halogenen und Chalkogenen leicht oxidiert werden, wobei zunächst eine heftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, die im Verlauf der Reaktion abklingt. In allen durchgeführten Reaktionen wurden die Si-N-Bindungen gespalten, und die Phosphaniminatoliganden treten in den Produkten als verbrückende Einheiten zwischen Boratomen auf. Im Gegensatz zu den Halogenoboran-Phosphaniminatokomplexen, die in allen beobachteten Fällen B-N-Vierringe bilden, wurde hier immer die Ausbildung von mindestens sechsgliedrigen B-N-Ringen beobachtet.

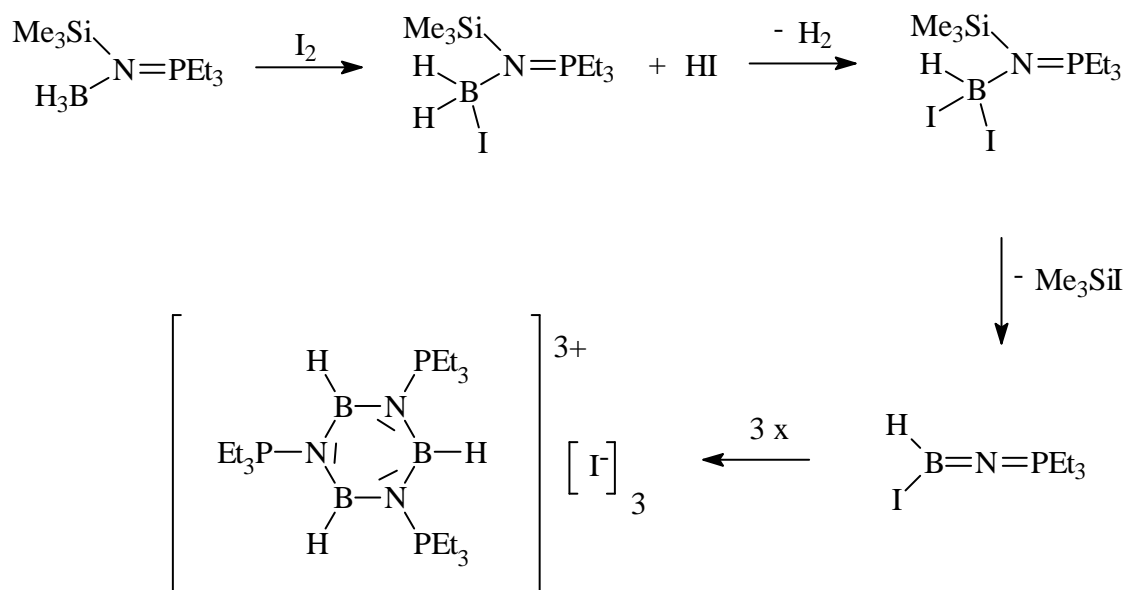
### 2.2.1 $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

#### 2.2.1.1 Darstellung von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

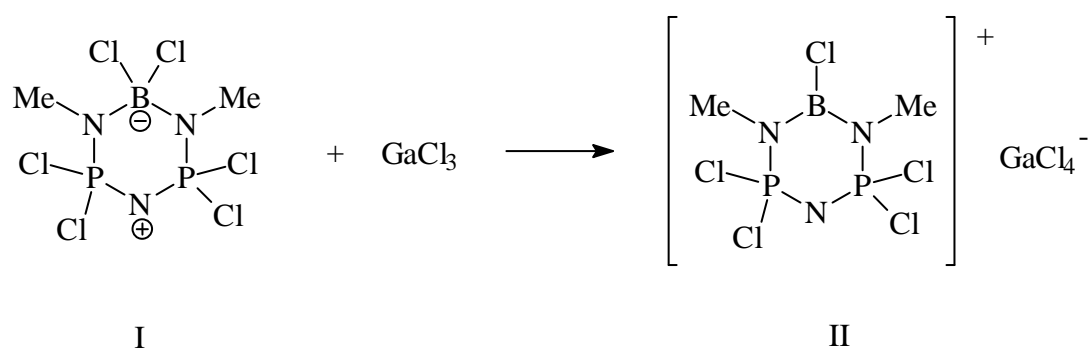
Wird die Reaktion des Boranaddukts  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  mit einer äquimolaren Menge Iod in Dichlormethan durchgeführt, erhält man nach 12 h Reaktionsdauer eine farblose Lösung. Durch sehr starkes Einengen setzt über Nacht die Kristallisation von farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen, hexagonalprismatischen Einkristallen ein, wobei es sich um die Titelverbindung handelt. Durch den stark ionischen Charakter ist die Verbindung nur in Donorlösungsmitteln gut löslich. In solchen Lösungen werden jedoch Addukte des Donorlösungsmittels mit dem Trikation gebildet. In Dichlormethan wird noch eine sehr geringe Löslichkeit beobachtet, wo hingegen in gesättigten Kohlenwasserstoffen  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  völlig unlöslich ist. Die Titelverbindung ist bis 300°C thermisch stabil, jedoch äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich.



Ein plausibler Entstehungsmechanismus beinhaltet die sukzessive Substitution von Hydrid- durch Iodidliganden am B-Atom unter Wasserstoffentwicklung. Hier wird intermediär HI gebildet, das in einer Nebenreaktion das silylierte Phosphanimin protonieren kann und sich die ionische Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{PEt}_3)][\text{I}]$  bildet (siehe auch Kapitel 4). In einem zweiten Schritt wird Trimethyliodsilan abgespalten und das Intermediat  $\text{BHI}(\text{NPEt}_3)$  gebildet. Abschließend trimerisiert dieses Intermediat zum Trikation der Titelverbindung, wobei gleichzeitig drei Iodidionen freigesetzt werden.



Eine vergleichbare Abspaltung von Halogenidionen aus BNP-Heterocyclen (siehe Abbildung) konnte aus I nur durch Zugabe einer starken Lewisäure erreicht werden [90].



[90] D. P. Gates, R. Ziembinski, L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2367; *Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2277

### 2.2.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

In den von der Titelverbindung aufgenommenen IR- und Ramanspektren lässt sich deutlich ein partielles Alternativverbot erkennen, wie es für  $D_{3h}$ -Symmetrie zwingend ist. Das gesamte Trikation besitzt aufgrund der Ethylreste am P-Atom zwar nur  $C_1$ -Symmetrie, aber das zentrale Ringsystem ist annähernd planar und damit etwa  $D_{3h}$ -symmetrisch. Für die Interpretation der Spektren wurde vereinfachend von einer annähernden  $D_{3h}$ -Symmetrie des Moleküls ausgegangen. Tabelle 19 zeigt eine Gegenüberstellung von Banden der Titelverbindung, N, N', N''-Trimethylborazin und des quantenchemisch berechneten Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ .

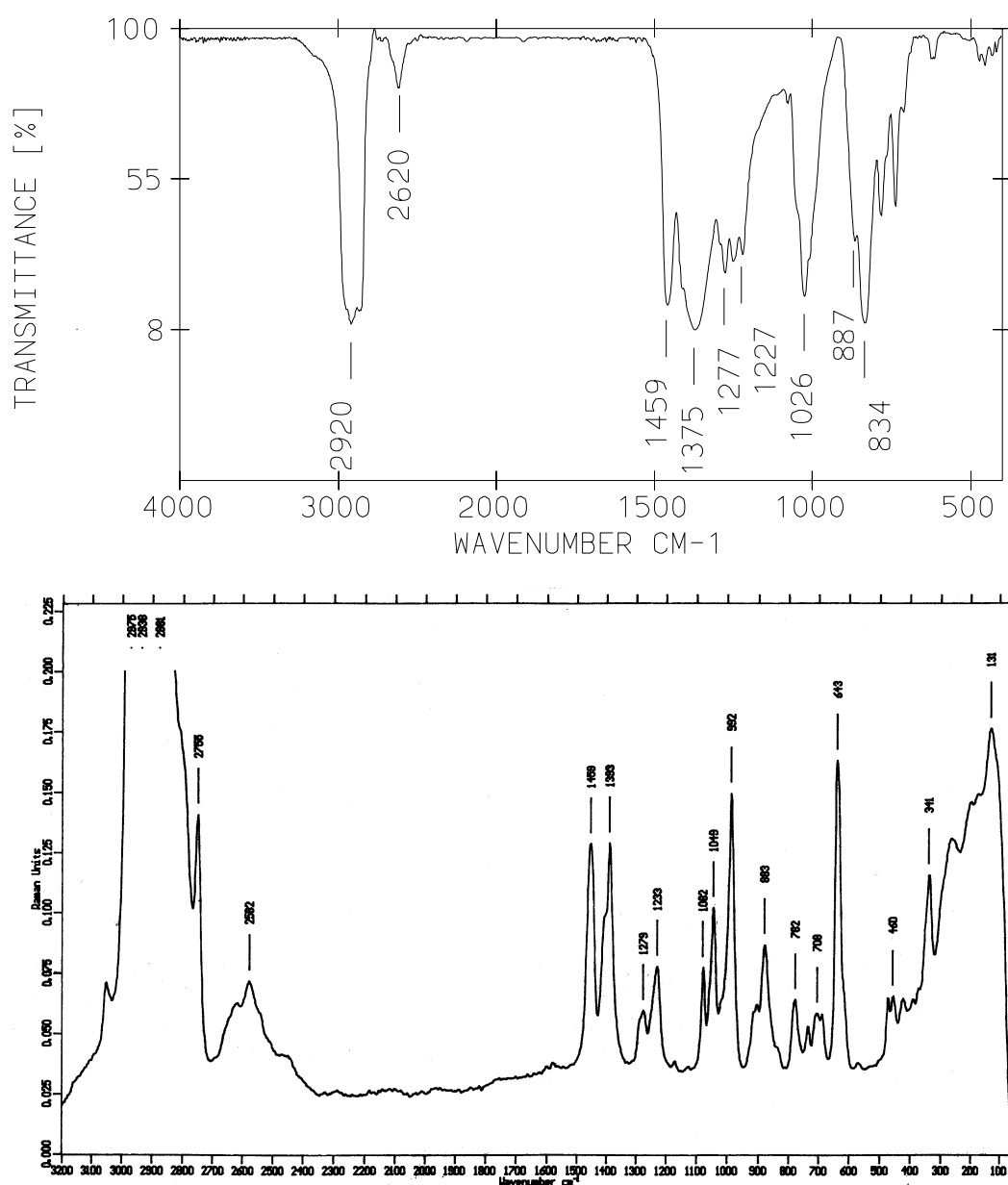


Abbildung 24: IR- und Ramanspektrum von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$



[HBNMe] <sub>3</sub>	[(HBNPEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> [I <sup>-</sup> ] <sub>3</sub>		[(HBNPH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	Zuordnung
	IR-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	RE-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	
2485	2620 w 1459 sst	2582 w , br 1459 st	2660, 2655	BH, A <sub>1</sub> ', E' PEt <sub>3</sub>
1410	1375 sst 1277 st	1393 1279 m	1354	BN-Ring E'
1285	1227 st	1233 m 1082 m 1049 st	1218	BN-Ring E' PEt <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub>
	1026 st, br			PN
951		992 sst	1024	BN-Ring A <sub>1</sub> '
883	887 sch 834 sst 784 712 m	883 m	877	δ BH
		643 sst	779	PN + Ring PEt <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub>
	455 w			δ BH
		341 m	332	δ BN-Ring

Tabelle 19: Charakteristische IR- und Ramanfrequenzen von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>im Vergleich mit denen von N, N', N''-Trimethylborazin und den berechneten des Modellions [(HBNPH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>

Obwohl der Grundkörper des Trikations im Vergleich zu Borazin und seinen Derivaten keine geometrischen Unterschiede aufweist, sind die charakteristischen Schwingungen deutlich verschieden. Die Lage der BH-Valenzschwingungen ist in [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> im Vergleich zu nichtionischen Borazinen [36] um 100 bis 160 cm<sup>-1</sup> kürzerwellig verschoben. Die positiven Ladungen erhöhen den elektropositiven Charakter der Boratome, wodurch offensichtlich eine elektrostatische Bindungsverstärkung der B-H-Bindungen hervorgerufen wird. Die Lagen der IR- und ramanaktiven E'- und nur ramanaktiven A<sub>1</sub>'-Ringschwingungen sind hingegen deutlich längerwellig verschoben, was durch einer Kopplung mit den inneren Schwingungen der PEt<sub>3</sub>-Gruppen erklärbar ist. Die Zuordnungen wurden unter anderem mit Hilfe der berechneten Daten getroffen, sie geben eindeutige Hinweise auf die oben diskutierten Lageverschiebungen von Banden im Vergleich zu Borazin, was auf gleicher Basis als Referenz ebenfalls berechnet wurde. In der Gegenüberstellung der experimentellen und der berechneten Daten zeigen sich geringe Unterschiede, die zum einen aus der Substitution der Ethylreste am P-Atom durch H-Atome resultieren, zum anderen wurden die Berechnungen auf Basis eines

harmonischen Oszillators in der Gasphase durchgeführt, was ebenfalls zu Abweichungen führt. Unter diesen Umständen kann von einer guten Übereinstimmung von Theorie und Praxis ausgegangen werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in nicht donierenden Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. In Lösungsmitteln mit Donoratom kommt es zur Bildung von Addukten, wobei in Lösung mindestens ein Boratom eine Bindung zum Donor aufbaut. In sehr guten Donorlösungsmitteln wie DMSO kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei 6 ppm beobachtet werden, woraus folgt, daß alle Boratome vierfach koordiniert sind. Eine ausführliche Diskussion eines Addukts erfolgt in Kapitel 3.2.2.

### 2.2.1.3 Quantenchemische Berechnungen des Trikations $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$

(M. Diedenhofen)

Zum näheren Verständnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse wurden die Geometrie der Modellverbindung  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ , bei der die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen von  $[(\text{HB}(\text{NPEt}_3)_3]^{3+}(\Gamma^-)_3$  durch  $\text{PH}_3$ -Gruppen ersetzt sind, mit quantenchemischen Rechnungen auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Die Geometrien und Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94 [101] mit BP86 [102] und einem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet, mit Ausnahme der Wasserstoffatome der  $\text{PH}_3$ -Gruppen, die keine p-Polarisationsfunktionen haben.

Wie aus Abbildung 25 ersichtlich, ist der  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Ring des Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  planar. Die Konformationen der  $\text{PH}_3$ -Gruppen erniedrigen die  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie des Rings und ergeben für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$   $\text{C}_3$ -Symmetrie.

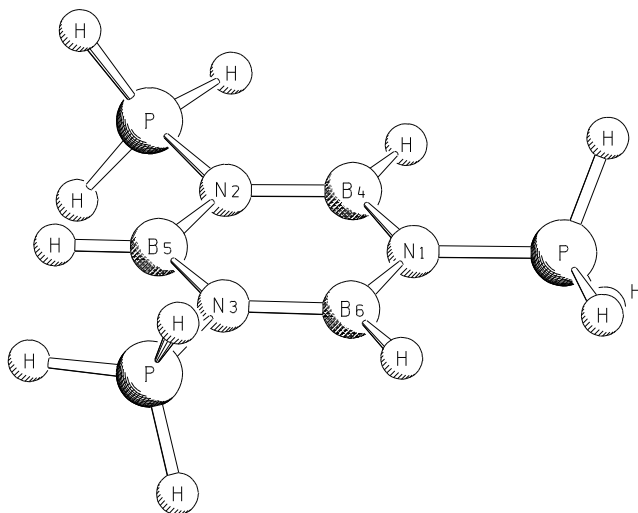


Abbildung 25: Ansicht der optimierten Geometrie des Trikations  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$

Eine NBO-Analyse [91] der Bindungsverhältnisse in dem Triktion  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  zeigt, daß die N-B-Bindungen erwartungsgemäß stark zum Stickstoffatom hin polarisiert sind. Der  $\sigma$ -Bindungsanteil der N-B-Bindung beträgt 78.7 %. Noch stärker sind die N-B- $\pi$ -Bindungen polarisiert. Die NBO-Analyse ergibt drei  $\pi$ -Bindungen, deren Anteil am N-Atom 91.4 % beträgt. Auch die N-P-Bindung ist mit 72.8 % stark zum Stickstoffatom hin polarisiert. Die berechnete Ladungsverteilung in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  entspricht den stark polaren Bindungen. An den Bor- (+0.85) und den Phosphoratomen (+1.07) werden positive Partialladungen berechnet, während das Stickstoffatom (-1.21) eine negative Partialladung trägt.

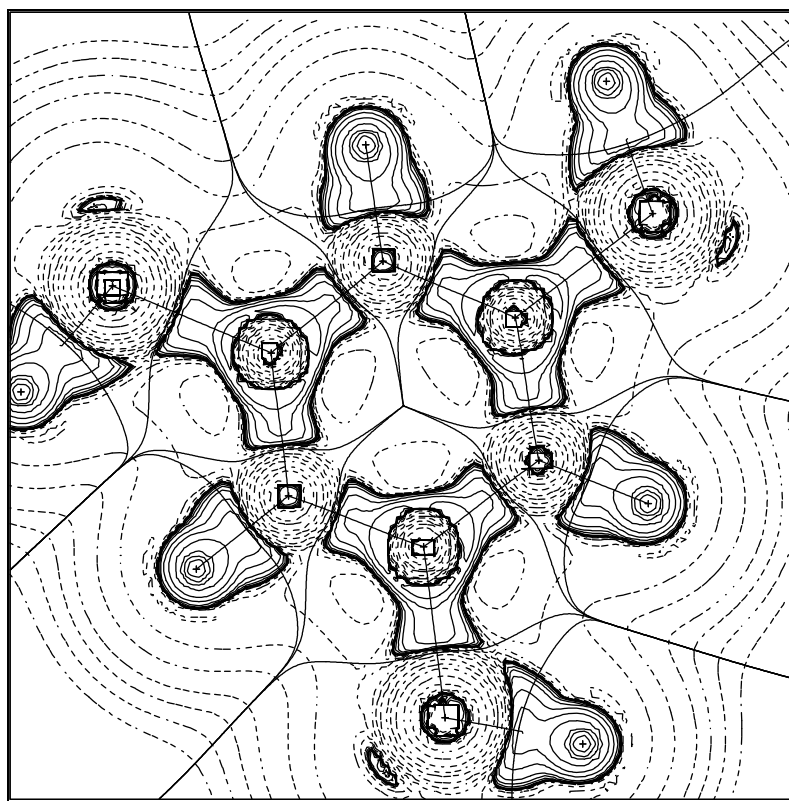


Abbildung 26: Laplace-Verteilung für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ .

Die starke Elektronenkonzentration an den Stickstoffatomen wird auch durch die Analyse der berechneten Elektronendichteverteilung [92] gestützt. Abbildung 26 zeigt die Laplace-Verteilung für  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ . Man erkennt deutlich die Bereiche der Elektronenkonzentration an den Stickstoffatomen (durchgezogene Linien,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ), während an den Phosphor- und Boratomen eine Verdünnung der Elektronenkonzentration (gestrichelte Linien,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ) vorliegt. Die kurzen N-B-Bindungen in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  sind demnach im wesentlichen auf starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Bor- und den Stickstoffatomen zurückzuführen und

[91] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899

[92] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**

weniger auf  $\pi$ -Bindungsanteile. Die Bindungsverhältnisse im Trikation  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}$  werden also zutreffender mit der Lewis-Struktur **B** wiedergegeben als durch die Resonanzform **A** (Abbildung 27).

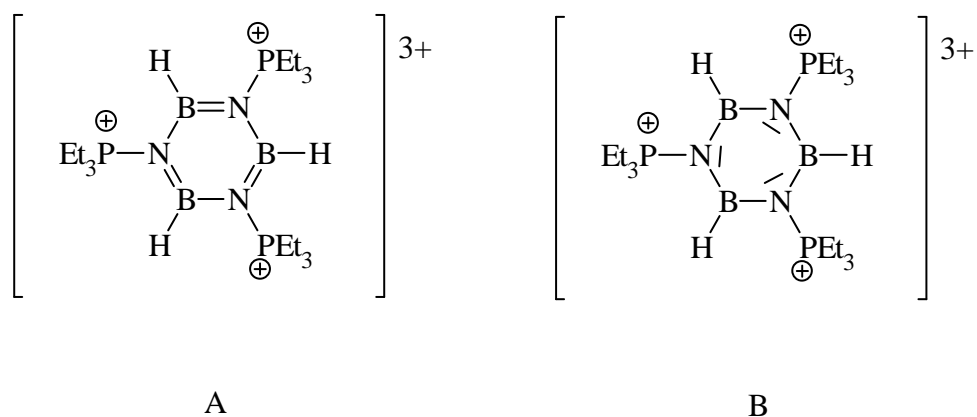


Abbildung 27: Lewisstrukturen von  $[(\text{HB}(\text{NPEt}_3)_3]^{3+}$

Für einen Vergleich der Bindungssituation von  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  wurde das Borazin-Molekül  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  berechnet. Seine mit BP86/I optimierten Bindungslängen (1.438 Å) sind in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (1.44 Å) [93] und mit früheren Berechnungen [94]. Die B-N-Ringbindungen in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$  sind also etwas länger als in der neutralen Stammverbindung. Die NBO-Analyse des Borazins ergibt eine etwas geringere Polarisierung der B-N-Bindungen als in  $[(\text{HBNPH}_3)_3]^{3+}$ : Die  $\sigma$ -Bindung ist zu 76.5 % zum Stickstoffatom hin polarisiert, während der  $\pi$ -Bindungsanteil am N-Atom 87.2 % beträgt.

#### 2.2.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2278,6(2)$  pm,  $b = 1987,4(2)$  pm,  $c = 1437,3(1)$  pm, und  $\beta = 97,67(1)^\circ$ . Bei 190 K werden 12260 unabhängige Reflexe beobachtet.

[93] R.J. Boyd, S.C. Choi, C.C. Hale, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112, 136

[94] N. Matsunaga, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11407 Siehe dort weitere Literatur

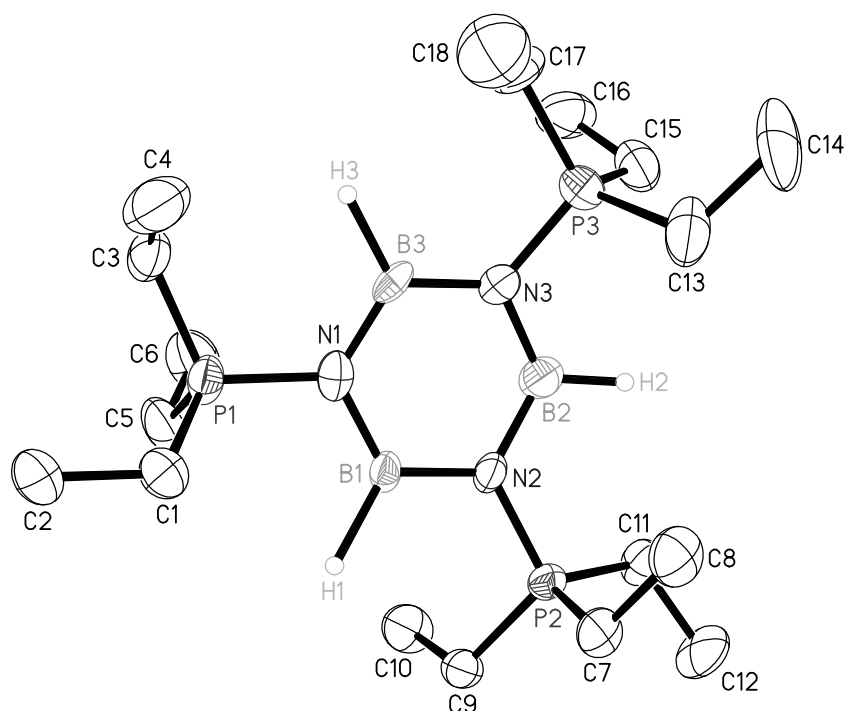


Abbildung 28: Ansicht des Trikatens  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}$  in der Struktur von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Nach der Kristallstrukturanalyse befinden sich in der Elementarzelle zwei kristallographisch unterschiedliche Trikationen. Im Individuum 1 ist eine der Ethylgruppen an P3 in zwei Positionen fehlgeordnet, im Individuum 2 sind alle Ethylgruppen in jeweils zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor 0.5 fehlgeordnet. In  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  liegt ein nahezu planarer  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Sechsring vor mit mittleren BN-Abständen von 143 pm, die denen der erst vor wenigen Jahren bestimmten Festkörperstruktur von Borazin (142,9 pm [95]) und dessen Derivaten [36] entsprechen. Die Winkelsummen an den B- und den N-Atomen von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  erreichen nahezu  $360^\circ$ , entsprechend  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung. Die P-N-Bindungen sind mit 167,9 pm als nur wenig verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren [61].

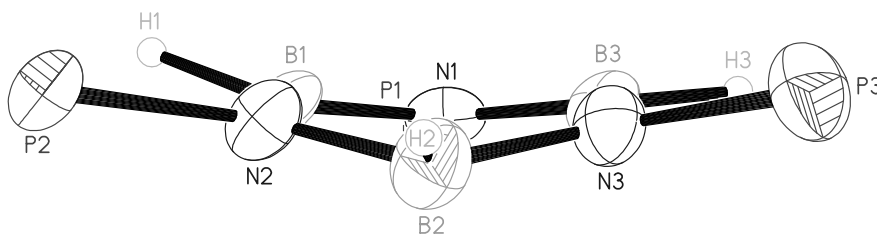


Abbildung 29: Ansicht des zentralen BN-Sechsrings von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}(\text{I}^-)_3$

[95] R. Boese, A. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887

Die Abweichungen von der  $B_3N_3$ -Ringebeine des Kations von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  lassen sich für die beiden kristallographisch unabhängigen Individuen mit Faltungswinkeln entlang der Verbindungslinie N1-B2 bzw. N4-B5 von 17 und 15° beschreiben. Ursache hierfür sind vor allem Packungsgründe und eine schwache Ionenpaar-Wechselwirkung des Kations  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}$  mit einem der Iodionen, die man anhand des Kontaktabstandes B2-I1 von 299 pm erkennt, der deutlich kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien von 361 pm. Damit deuten sich bereits im festen Zustand die elektrophilen Eigenschaften von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  an, die für zahlreiche Folgereaktionen von Bedeutung sind. Im Festkörper der Titelverbindung bilden sich Schichten von Triationen, in deren Zwischenräumen sich die Iodidionen befinden.

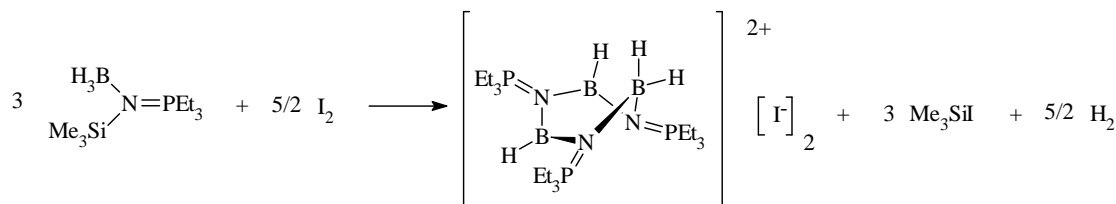
Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]
B–N	141(1) - 147(1)	146,1 - 146,6
im Mittel	143	146,4
N–P	167,4(8)-168,5(8)	172,6
im Mittel	167,9	
Winkel	Größe exp. [°]	Größe berech. [°]
N–B–N	116,9(9) - 121(4)	117,7
im Mittel	119,4	
B–N–B	117,6(9) - 121,4(8)	122,4
im Mittel	119,4	

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[(HBNPEt_3)_3]^{3+}[I^-]_3$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[(HBNPH_3)_3]^{3+}$

## 2.2.2 $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

### 2.2.2.1 Darstellung von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Durch eine Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse der oben besprochenen Reaktion ist es möglich, einen Hydridliganden weniger abzuspalten, um ein dikationisches Derivat des Borazins herzustellen, welches ein tetraedrisch koordiniertes Boratom enthält. Die Umsetzung von drei Äquivalenten  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in einem Gemisch aus Dichlormethan und Toluol bei Zimmertemperatur mit 2,5 Äquivalenten molekularen Iods führt zur Bildung der Titelverbindung, dessen Dikation einen sechsgliedrigen Bor-Stickstoff-Ring enthält. Zum Ladungsausgleich sind zwei Iodidionen vorhanden, wobei als Nebenprodukte der Reaktion Wasserstoff und Trimethylsilyliodid gebildet wird.



Die Verbindung, die als feuchtigkeits- und oxidationsempfindliches farbloses Pulver aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, kann durch Ruhigstellen der Mutterlauge auch als tafelförmige Einkristalle erhalten werden.  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, wobei es mit hochchlorierten Kohlenwasserstoffen Halogen-Wasserstoff-Austauschreaktionen stattfinden.

### 2.2.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Übereinstimmend mit der Struktur im Festkörper, bei der die Titelverbindung BH-Bindungen sowohl an  $\text{sp}^2$ - als auch an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratomen aufweist, treten im IR-Spektrum zwei Paare von Signalen in der Region für BH-Valenzschwingungen auf. Die intensivsten Banden dieser Gruppen liegen bei  $2560 \text{ cm}^{-1}$  und  $2316 \text{ cm}^{-1}$ . Die kürzerwellig auftretende Bande wird der symmetrischen und antisymmetrischen BH-Schwingung an den beiden  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratomen zugeordnet. Die berechnete Lagedifferenz von  $4 \text{ cm}^{-1}$  der beiden Schwingungen wird im Spektrum nicht aufgelöst. Bei Borazin [96] oder Trimethylborazin [97] werden die BH-Schwingungen bei  $2500 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die bei der Titelverbindung um 60 bis 100

[96] A. Kaldor, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 775

[97] K. E. Blick, E. B. Bradley, K. Iwatani, K. Niedenzu, T. Takusaka, T. Totani, H. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 19

$\text{cm}^{-1}$  kürzerwellige Lage der Banden ist auf die positive Ladung des Teilchens zurückzuführen. Wie auch bei dem oben beschriebenen kationischen Borazinderivat verursacht die positive Ladung eine Bindungsverstärkung der BH-Bindungen.

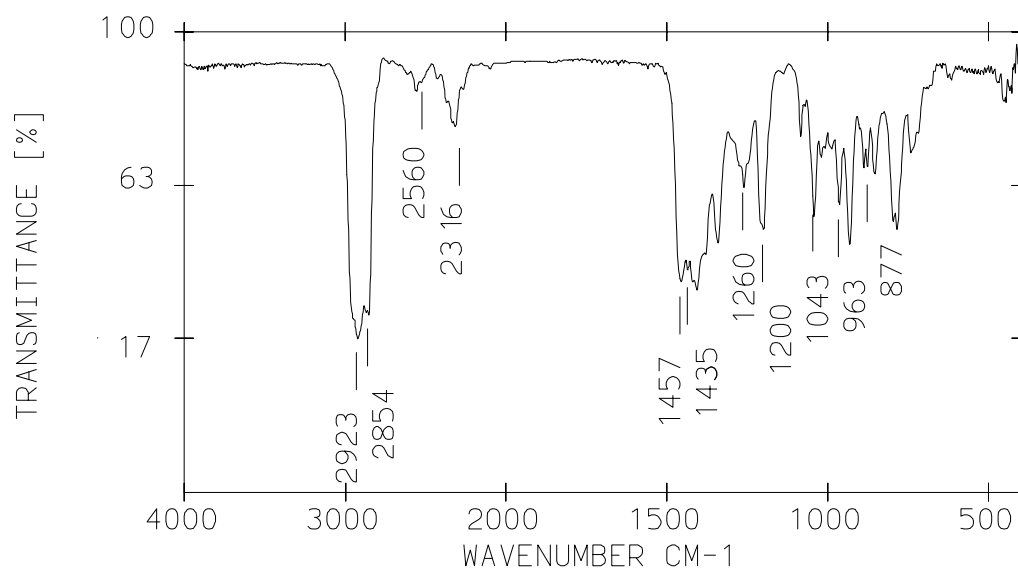


Abbildung 30: IR-Spektrum von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Berechnet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
2560	w	2613	$\nu_{\text{sym}} \text{BH}$
		2609	$\nu_{\text{asym}} \text{BH}$
2371	m	2480	$\nu_{\text{asym}} \text{BH}_2$
2316	m	2401	$\nu_{\text{sym}} \text{BH}_2$
1457	sst		$\text{PEt}_3$
1435	sst		BN-Ring
1405	sst	1422	BN-Ring
1341	sst	1347	BN-Ring
1260	m		$\text{PEt}_3$
1200	st, br	1200	BN-Ring
		1196	$\delta \text{BH}$
		1186	$\delta \text{BH}$
1085	m	1086	$\delta \text{BH}_2$
1042	st	1058	PN
1021	w	1037	PN
963	m	999	$\delta \text{BH}_2$
932	sst	940	BN-Ring + PN
876	m	877	$\delta \text{BN Ring}$
852	m	858	$\delta \text{BH out of Plane}$
787	m		$\text{PEt}_3$

Tabelle 21: Charakteristische IR-Banden von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$



Die Banden bei  $2316\text{ cm}^{-1}$  und  $2371\text{ cm}^{-1}$  werden der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Schwingung der  $\text{BH}_2$ -Gruppe des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratoms zugeordnet. Vergleichbare Werte für BH-Schwingungen findet man in  $(\text{Me}_2\text{P-BH}_2)_3$  [98]. Die bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  und  $1405\text{ cm}^{-1}$  auftretenden intensiven Banden sind BN-Ringschwingung zuzuordnen, wie sie auch bei Borazin [96] und seinen Derivaten auftreten. Die starken Banden bei  $1200$  und  $1043\text{ cm}^{-1}$  werden PN-Schwingungen zugeordnet. Die berechneten Werte aller Schwingungen weisen immer höhere Frequenzen aus, was auf die Behandlung mit einer harmonischen Basis zurückzuführen ist.

Das Raumtemperatur- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Signale, ein intensiveres, breites bei 31 ppm für die beiden  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratome und eines bei -13,0 ppm für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Boratom. Diese Befunde stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den durch die IGLO-Methode [103] berechneten Verschiebungen, die Werte von 30 ppm bzw. -10, 7 ppm ergaben. NMR-spektroskopische Messungen der mit dem trikationischen Grundkörper  $[\text{HBNPR}_3]^{3+}$  isoelektronischen N, N, N-Tris(trimethylsilyl)borazinen [99] ergaben Werte von 33,4 ppm.

Die Raumtemperatur- $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen breite nicht aufgelöste Signale auf. Dieser zunächst überraschende Befund konnte durch die Aufnahme einer Serie von Tieftemperaturspektren aufgeklärt werden. Abbildung 31 zeigt, daß sich das breite  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal durch Senken der Temperatur in zwei scharfe Signale unterschiedlicher Intensität aufspaltet. Derselbe Effekt wird auch für die Protonen der an die Phosphoratome gebundenen Methylengruppen beobachtet. Hier entstehen bei tiefer Temperatur zwei Doppelquartetts unterschiedlicher Intensität (siehe Abbildung 32).

---

[98] J. D. Odom, M. A. Sens, V. F. Kalasinsky, J. R. Doring, *Spectrochim. Acta* **1977**, 33A, 347

[99] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, D. M. Durran, G. A. Webb, *Mag. Res. Chem.* **1995**, 33, 557

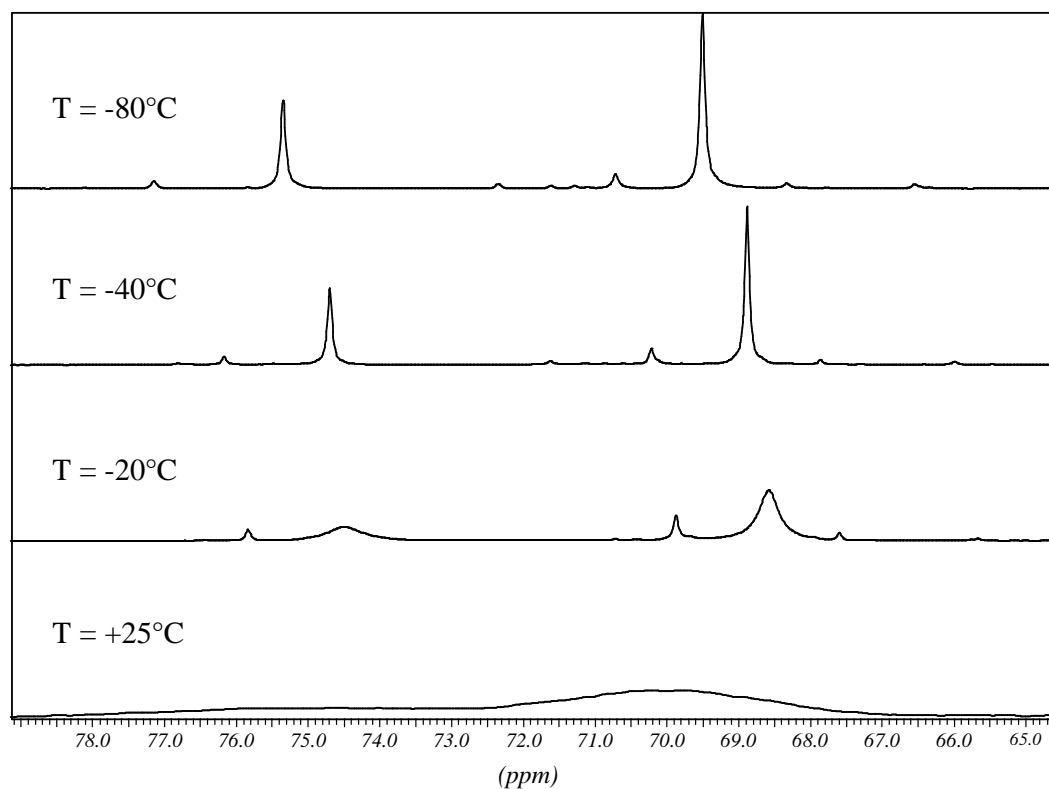


Abbildung 31: Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

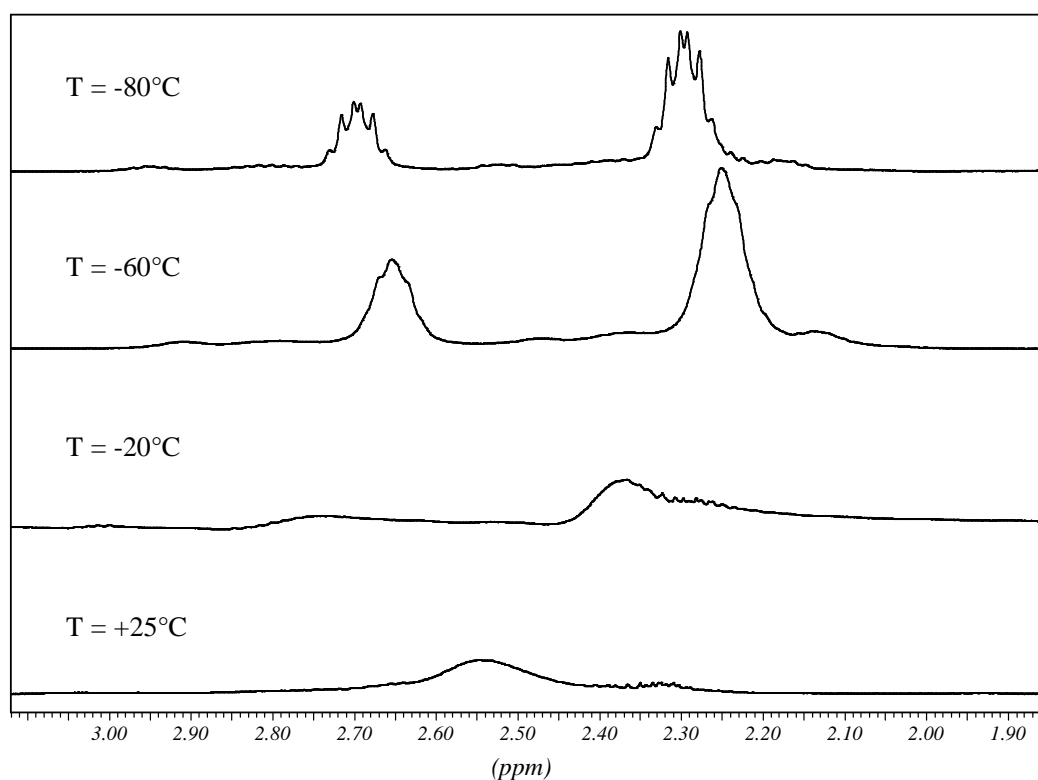
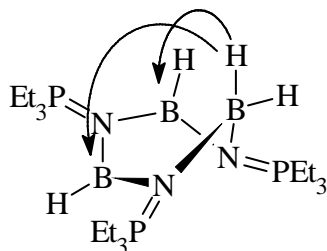


Abbildung 32: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Eine Zuordnung der Tieftemperatursignale ist wegen der Intensitätsunterschiede eindeutig: Das intensivere Signal bei 69,5 ppm ist den dem tetraedrisch koordinierten Boratom benachbarten Phosphorzentren zuzuordnen, während das Signal bei 75,3 ppm von dem verbleibenden Phosphoratom verursacht wird. Die starke Entschirmung der Phosphorzentren im Vergleich zu den silylierten Edukten deutet auf eine positive Partialladung hin, die im Falle des den beiden planaren Boratomen benachbarten P-Atoms naturgemäß noch stärker ist. Die Zuordnung der Methylengruppensignale im Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgt demselben Muster.



Darstellung des 1,3-Hydrishifts von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$ . Die Pfeile zeigen die zwei alternativen Wege, über die diese Umlagerung verlaufen kann.

Das offensichtlich dynamische Verhalten der Titelverbindung in Lösung konnte auch mit Hilfe von theoretischen Berechnungen (siehe dort) wie folgt gedeutet werden. Bedingt durch die Lewisacidität der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratome entsteht in Lösung ein 1,3-Hydrishift von dem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratom zu einem der anderen Boratome im Ring. Wenn dieser Prozeß schneller als die NMR-Zeitskala ist, so beobachtet man nur ein Signal für alle drei Phosphoratome. Sie sind im zeitlichen Mittel äquivalent. Durch Reduktion der Temperatur wird der Hydrishift verlangsamt, und es werden zwei Signale sichtbar, wobei eines die doppelte Intensität aufweist, da weiterhin zwei Phosphoratome äquivalent sind. Aus den NMR-Daten wurde die Aktivierungsbarriere  $\Delta G^*$  zu 13(1) kcal/mol berechnet [100], die gut mit der theoretisch berechneten (13.5 kcal/mol) übereinstimmt.

### 2.2.2.3 Quantenchemische Berechnungen des Dikations $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$ und des Übergangszustands der 1,3-Hydridwanderung

(M. Diedenhofen)

Zum näheren Verständnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse wurden die Geometrie der Modellverbindung  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$ , bei der die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  durch  $\text{PH}_3$ -Gruppen ersetzt sind, mit quantenchemischen Rechnungen auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Die Geometrien und

[100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 4. Auflage, 1991

Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94 [101] mit BP86 [102] und einem 6-31G(d,p)-Basissatz berechnet, mit Ausnahme der Wasserstoffatome der  $\text{PH}_3$ -Gruppen, die keine p-Polarisationsfunktionen haben. Die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen erfolgte mit IGLO [103] auf HF-Niveau und dem von Kutzelnigg vorgeschlagenen Basissatz II unter Verwendung der BP86/6-31G(d,p)-optimierten Geometrie.

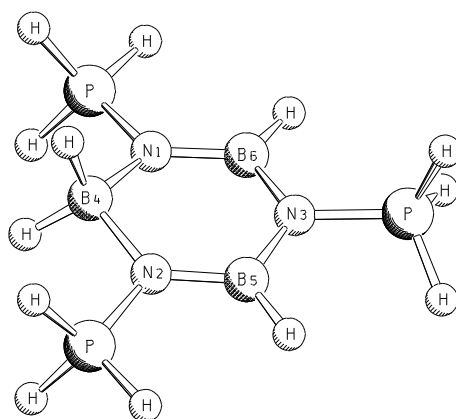


Abbildung 33: Berechnete Geometrie von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Die für  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$  optimierte Geometrie steht in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  (zu einem Vergleich von Bindungslängen und Winkeln siehe dort). Um das dynamische Verhalten von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  in Lösung aufzuklären, wurde ein Maximum auf der Energiehyperfläche der Modellverbindung optimiert. Abbildung 34 zeigt den berechneten Übergangszustand der Umlagerung. Hier ist eine sesselförmige Verzerrung des Ringsystems zu beobachten, bei der ein Phosphaniminatoligand aus der Ebene des Rings gezwungen wird. Gleichzeitig wurde ein H-Atom der  $\text{BH}_2$ -Gruppe auf der anderen Seite des Rings in Richtung eines benachbarten,  $\text{sp}^2$ -hybridisierten B-Atoms bewegt. Die Verzerrung der Gesamtgeometrie macht sich zum Teil auch in deutlich veränderten Bindungslängen

[101] Gaussian 94, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanyakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA **1995**.

[102] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 882; **1986**, 34, 7046.

[103] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, 23, 167.

bemerkbar, so ist die H1-B5-Bindung als auch die B4-N2-Bindung um je 4 pm länger als im Grundzustand.

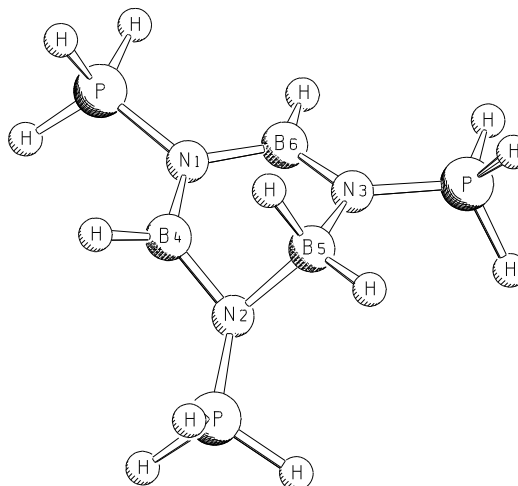


Abbildung 34: Übergangszustand beim 1,3-Hydridshift in  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Die eigentliche Wanderung des Hydridions von einem zum anderen Boratom durchläuft ein weiteres Minimum auf der Energiehyperfläche, das in Abbildung 35 gezeigt wird. In dieser Zwischenstufe kommt es zur Ausbildung einer bicyclischen Spezies, in der ein Hydridion  $\mu_2$ -verbrückend zu zwei Boratomen gebunden ist. Dieses Minimum ist, wie auch der Grundzustand, annähernd  $C_s$ -symmetrisch. Die Atome B4,5,6 und N1,3 bilden einen ebenen Fünfring, zu dem der ausgelenkte Phosphaniminatoligand (N2) einen Winkel von  $129,7^\circ$  bildet. Die Ebene der Atome B4,5 und H bildet einen Winkel von  $160^\circ$  zur Ebene des Fünfrings. Die Bindungssituation im entstandenen Bor-Wasserstoff-Dreiring ist als eine  $3z-2e$ -Bindung zu beschreiben. Die berechnete partielle B-B-Bindung ist mit 188 pm länger als der Erwartungswert [104] einer Einfachbindung mit fünffach-Koordination am Boratom, der mit 177,5 pm angegeben wird. Die H-B-Bindungslängen des verbrückenden Hydridions sind mit 137,5 pm denen des Diboran [105] (133,9 pm) angetroffenen ähnlich.

[104] A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography Volume C*, **1992**, Kluwer Academic Publishers Dordrecht-Boston-London

[105] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1135

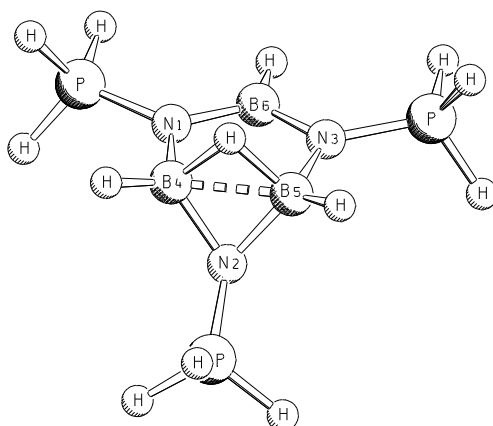


Abbildung 35: Minimum (Zwischenstufe) auf der Energiehyperfläche von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$

Um den Umlagerungszyklus zu vervollständigen, durchläuft das System erneut ein Maximum, um dann zu einem Minimum zu relaxieren, das dem ursprünglichen geometrisch gleich ist, wobei nun ein anderes B-Atom zwei Hydridliganden trägt. Die Aktivierungsbarriere für diese Umlagerung wurde zu 13,5 kcal/mol berechnet, die Geometrie der Zwischenstufe ist etwa 7,8 kcal/mol energiereicher als die des tiefstliegenden Minimums. Aufgrund dieser Energiedifferenz erscheint es aussichtslos, diese Zwischenstufe experimentell zu erfassen, da sich bei ambienter Temperatur nur wenige Moleküle einer Probe in diesem Zustand befinden. In einem in Lösung aufgenommenen IR-Spektrum fanden sich erwartungsgemäß auch keine Hinweise auf BH-Schwingungen eines verbrückenden Hydridliganden.

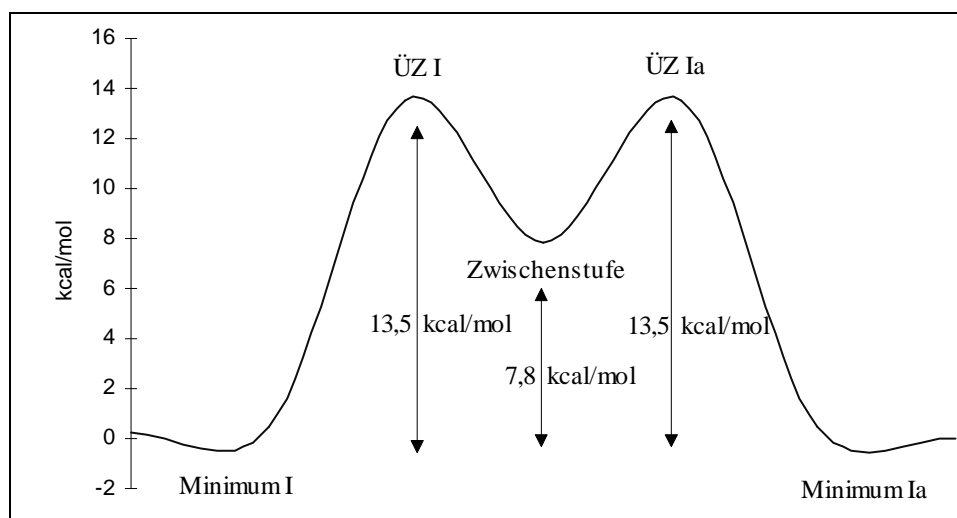


Abbildung 36: Energiediagramm entlang der Reaktionskoordinate der Umlagerung von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPET}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

### 2.2.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

(Dr. K. Harms)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1769,0(2)$  pm,  $b = 793,3(1)$  pm,  $c = 2238,2(3)$  pm, und  $\beta = 90,67(2)^\circ$ . Bei 190 K werden 6003 unabhängige Reflexe beobachtet.

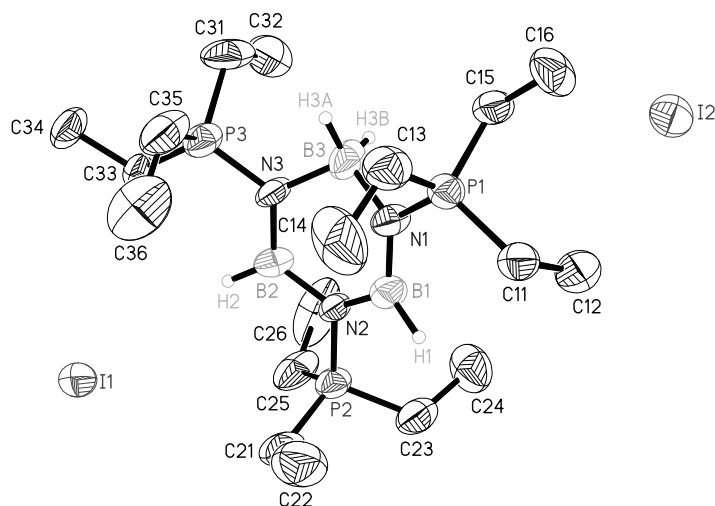


Abbildung 37: Ansicht von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  (ohne H-Atome der Ethylgruppen)

Die Verbindung kristallisiert in Form eines Dikations und zweier Iodidanionen, die keine bindenden Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Das Dikation bildet einen B-N-Sechsring, wobei alle  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atome des Rings nahezu in einer Ebene liegen. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Boratom B3 ist zu zwei hydridischen Wasserstoffatomen gebunden und um etwa  $37^\circ$  aus der Ringebene ausgelenkt. Die BN-Bindungen der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ringatome betragen im Mittel 144 pm. Sie sind als eineinhalbfach-Bindungen zu interpretieren und entsprechen den in Borazin und seinen Derivaten gefundenen Werten [36] von 143,6 pm. Die BN-Bindungslängen an B3 sind aufgrund der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung um mehr als 10 pm länger und betragen im Mittel 157 pm. Solche Einfachbindungen werden typischerweise bei Aminboranen [85] gefunden.

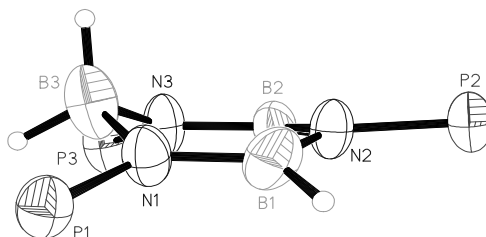


Abbildung 38: Ansicht des Ringgerüsts von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$

Die PN-Bindungen sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und betragen im Mittel 165,7 pm. Dieser Wert liegt zwischen den Erwartungswerten einer Doppel- bzw. Einfachbindung und ist als kovalente Einfachbindung mit starken elektrostatischen Wechselwirkungen aufzufassen. Auf eine Diskussion der BH-Bindungen wird wegen der schlechten Lagebestimmung der H-Atome und großer Standardabweichungen verzichtet. Die Bindungswinkel an den Ringatomen im planaren Teil des Rings sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich groß und erfüllen im Mittel den Erwartungswert von 120°. An B3 ist der Winkel zu den beiden N-Atomen des Rings durch die tetraedrische Koordination auf 107,9° reduziert. Wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist, sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen Bindungslängen und Winkel von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPet}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  mit denen der Modellverbindung  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$  gleich. Offensichtlich übt die Substitution der Ethylgruppen durch H-Atome keinen wesentlichen Effekt auf die Geometrie des zentralen Rings aus.

Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]	Winkel	Größe exp. [°]	Größe berech. [°]
B(1)–N(1)	142(1)	141,8	N(1)–B(1)–N(2)	118,3(9)	118,0
B(1)–N(2)	145(1)	148,6	N(2)–B(2)–N(3)	119,2(9)	118,0
B(2)–N(2)	146(1)	148,6	B(1)–N(2)–B(2)	121,0(9)	121,4
B(2)–N(3)	143(1)	141,8	N(1)–B(3)–N(3)	107,9(9)	106,3
B(3)–N(1)	155(1)	159,5	B(1)–N(2)–P(2)	121,2(8)	119,2
B(3)–N(3)	159(1)	159,5	B(2)–N(2)–P(2)	116,8(6)	119,2
N(1)–P(1)	165,9(8)	166,3	N(2)–B(2)–H(2)	120(7)	118,9
N(2)–P(2)	166,9(8)	167,6	N(3)–B(2)–H(2)	121(7)	118,9
N(3)–P(3)	164,3(9)	166,3			

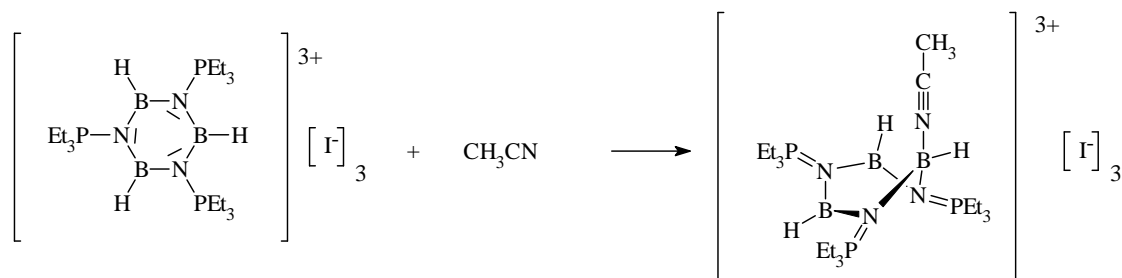
Tabelle 22 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPet}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPH}_3)_3]^{2+}$



### 2.2.3 [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

#### 2.2.3.1 Darstellung von [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

Durch Umkristallisieren von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> aus Acetonitril erhält man die Titelverbindung als farblose feuchtigkeitsempfindliche Tafeln, die nur in Donorlösungsmitteln löslich ist. In dieser Reaktion zeigt sich die Lewisacidität von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>, die von nichtionischen Borazinen unbekannt ist.



#### 2.2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von [(HBNPEt<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

Im bandenreichen IR-Spektrum der Titelverbindung werden die bei 2669, 2607 und 2497 cm<sup>-1</sup> auftretenden schwachen Banden BH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die beiden kürzerwellig auftretenden Absorptionen repräsentieren BH-Schwingungen an den sp<sup>2</sup>-hybridisierten B-Atomen. Ihre Frequenzlagen stehen in guter Übereinstimmung mit dem bei [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>3</sub> (2620 cm<sup>-1</sup>) gefundenen Wert. Die Bande bei 2497 cm<sup>-1</sup> ist als BH-Valenzschwingung am sp<sup>3</sup>-hybridisierten B-Atom zu interpretieren. Bei gleicher Wellenzahl wird auch die BH-Valenzschwingung der sp<sup>3</sup>-hybridisierten B-Atome bei {[(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>} (siehe Seite 74) gefunden. Die scharfen Signale bei 2348 und 2247 cm<sup>-1</sup> sind der durch Fermi-Resonanz aufgespaltenen N≡C-Valenzschwingung des koordinierten Acetonitrilmoleküls zuzuordnen. Die um ca. 40 cm<sup>-1</sup> kürzerwellige Lage im Vergleich zu „freiem“ Acetonitril wird immer bei Koordination von Acetonitril an Lewissäuren beobachtet [41]. Die PN-Valenzschwingungen treten als intensive Banden bei 1102 und 1023 cm<sup>-1</sup> auf. Die Absorptionen bei 1313 und 1206 cm<sup>-1</sup> werden mit guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>2</sub> als BN-Ringschwingungen interpretiert.

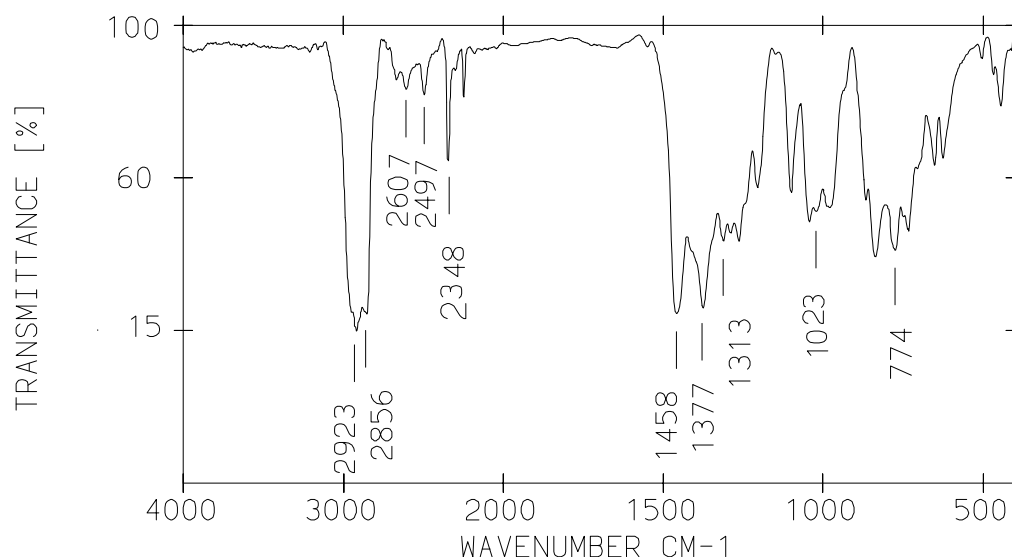


Abbildung 39: IR-Spektrum von  $[(\text{HBNPEt}_3) \bullet (\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
2669	w	$\nu$ B-H
2607	w	$\nu$ B-H
2497	w	$\nu$ B-H
2348	m	$\nu$ $\text{N}\equiv\text{C}$
2247	w	$\nu$ $\text{N}\equiv\text{C}$
1313	st	B-N Ring
1290	st	$\text{PEt}_3$
1263	st	$\nu$ B-N ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )
1206	m	B-N Ring
1102	m	$\nu$ BNP
1023	m	$\nu$ BNP

Tabelle 23: Charakteristische Absorptionen von  $[(\text{HBNPEt}_3) \bullet (\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3$

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten wegen der schlechten Löslichkeit in nicht donierenden Lösungsmitteln nur in  $\text{CD}_3\text{CN}$  durchgeführt werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt nur ein Signal bei 19,6 ppm. Offensichtlich sind in Lösung (zumindest im zeitlichen Mittel) alle Boratome identisch. Aufgrund des Befunds der Kristallstrukturanalyse, in deren Rahmen sich neben dem an ein Boratom koordiniertes noch ein weiteres „freies“ Acetonitrilmolekül in der Elementarzelle findet, so erscheint die Bildung eines Addukts mit zwei, oder drei Acetonitrilmolekülen unwahrscheinlich. In Lösung ist also von einem sehr schnellen Austausch der Donormoleküle (die im sehr großen Überschuß vorliegen) an den Boratomen auszugehen. Die Boratome sind im Vergleich zu Boroniumionen (vierfach koordinierte positiv geladene

Borverbindungen) (0 - 6 ppm) [106] stärker entschirmt. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß es sich um ein koalesziertes Signal handelt, welches zwischen den Erwartungswerten für planar und tetraedrisch koordinierten Boratomen liegt. Eine sehr starke Entschirmung wird auch in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für die Phosphorzentren beobachtet. Auch hier findet sich nur ein Signal bei 74,9 ppm. Solche Verschiebungen werden typischerweise für Phosphoniumionen beobachtet [49]. Diese Beobachtungen bestätigen die bei den oben beschriebenen Verbindungen berechneten positiven Partialladungen der Bor- und Phosphoratome. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren setzt sich dieser Trend fort: Hier werden für die an die Phosphorzentren gebundenen Methylengruppen starke Entschirmungen in Vergleich zu den silylierten Edukten gefunden.

### 2.2.3.3 Kristallstrukturanalyse von $\{[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

(Dr. H. Krautscheit)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1254,6(1)$  pm,  $b = 1411,3(1)$  pm und  $c = 2089,9(1)$  pm. Bei 190 K werden 5571 unabhängige Reflexe beobachtet.

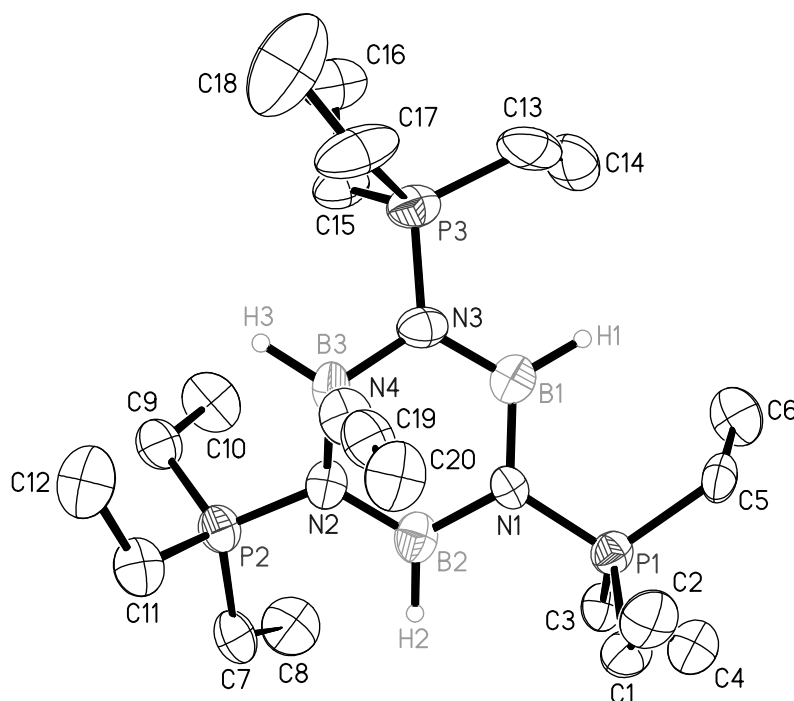
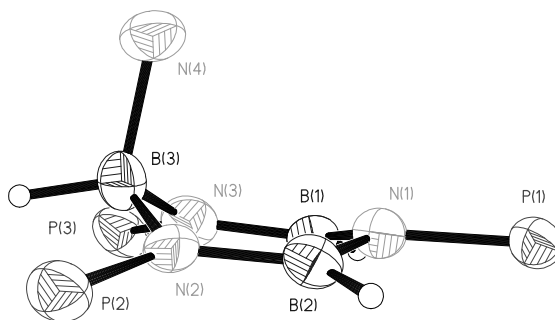


Abbildung 40: Ansicht des Trikatons  $[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$  in der Struktur von  $\{[(\text{HBNPEt}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}[\text{I}^-]_3\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (ohne H-Atome)

[106] G. E. Ryschkewitsch, In „*Boron Hydride Chemistry*“ Hrsg.: E. L. Murtterties; Academic Press New York **1975**

Die Verbindung kristallisiert in Form eines Trikations und dreier Iodidanionen, die keine bindenden Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Zusätzlich werden die Lücken in Kristallgitter von Acetonitrilmolekülen aufgefüllt, die ebenfalls keine Kontakte zu den anderen Ionen aufweisen. Das Dikation bildet einen B-N-Sechsring, wobei alle  $sp^2$ -hybridisierten Atome des Rings nahezu in einer Ebene liegen. Das  $sp^3$ -hybridisierte Boratom ist exocyclisch zu einem Hydridliganden und zu einem Acetonitrilmolekül gebunden und ist aus der Ringebene ausgelenkt.



Die BN-Bindungen im  $sp^2$ -hybridisierten Teil des Rings sind im Mittel 145 pm lang und unterscheiden sich somit nicht wesentlich von denen in  $[(HB(NPEt_3)_3]^3+(\Gamma)_3$  und  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$ . Die gefundenen BN-Ringbindungen zu B3 sind mit 152 pm etwas kürzer als im Fall von  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$ . Die dative Bindung B3-N4 entspricht mit 159 pm dem Erwartungswert für diesen Bindungstyp. Wie auch bei  $[H_4B_3(NPEt_3)_3]^2+(\Gamma)_2$  betragen die PN-Bindungslängen in Mittel 165.7 pm und sind als Einfachbindungen zu interpretieren, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verkürzt sind. Das Acetonitrilmolekül ist linear an B3 koordiniert, wodurch es zur Ausbildung einer nahezu linearen Einheit B3-N4-C19-C20 kommt. Die CN-Bindung des Acetonitrilmoleküls ist mit 112 pm etwas kürzer als in freien Nitrilen (116 pm) [85].

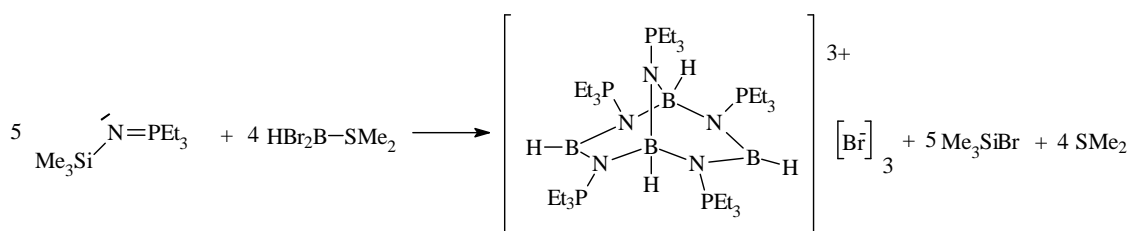
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
B(1)–N(3)	143(1)	N(1)–B(1)–N(3)	117,4(8)
B(1)–N(1)	147(1)	N(1)–B(2)–N(2)	118,0(9)
B(2)–N(2)	143(1)	N(2)–B(3)–N(3)	111,5(8)
B(2)–N(1)	147(1)	N(2)–B(3)–N(4)	106,2(8)
B(3)–N(2)	152(1)	N(3)–B(3)–N(4)	106,1(8)
B(3)–N(3)	152(1)	B(1)–N(1)–B(2)	119,9(8)
B(3)–N(4)	159(1)	B(2)–N(2)–B(3)	117,7(8)
P(1)–N(1)	167,3(8)	B(1)–N(2)–B(3)	118,1(8)
P(2)–N(2)	165,0(7)	C(19)–N(4)–B(3)	173,2(9)
P(3)–N(3)	164,2(8)	N(4)–C(19)–C(20)	177(1)
N(4)–C(19)	112(1)		

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  
 $\{[(HBNPEt_3)(CH_3CN)]^3+[I^-]_3\} \cdot CH_3CN$

## 2.2.4 [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>•3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

### 2.2.4.1 Darstellung von [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>•3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

In der Absicht, das Molekül HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darzustellen, wurde ein Äquivalent HBBBr<sub>2</sub>•SMe<sub>2</sub> in Dichlormethan bei Zimmertemperatur mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub> umgesetzt. Nach eintägiger Reaktionsdauer wurde die Reaktionslösung eingengt und mit Diethylether überschichtet. Durch 12-stündiges Ruhigstellen fiel die Titelverbindung in Form feuchtigkeitsempfindlicher, farbloser Rauten an.



Ein plausibler Bildungsmechanismus der Titelverbindung ist in Abbildung 41 gezeigt. Ein Teil des HBBBr<sub>2</sub> reagiert mit Me<sub>3</sub>SiNPEt<sub>3</sub> zu dem Intermediat H(Br)BNPEt<sub>3</sub>, welches unter Trimerisierung das oben beschriebene trikationische Derivat des Borazins bildet. Ein anderer Teil des HBBBr<sub>2</sub> reagiert zum ursprünglich erwünschten neutralen Molekül HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. In einer darauffolgenden Reaktion greift die bidentate Lewisbase HB(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zwei der lewissauren Borzentren des Borazinderivats an und bildet somit die erste bekannte ionische bicyclische Bor-Stickstoffspezies.

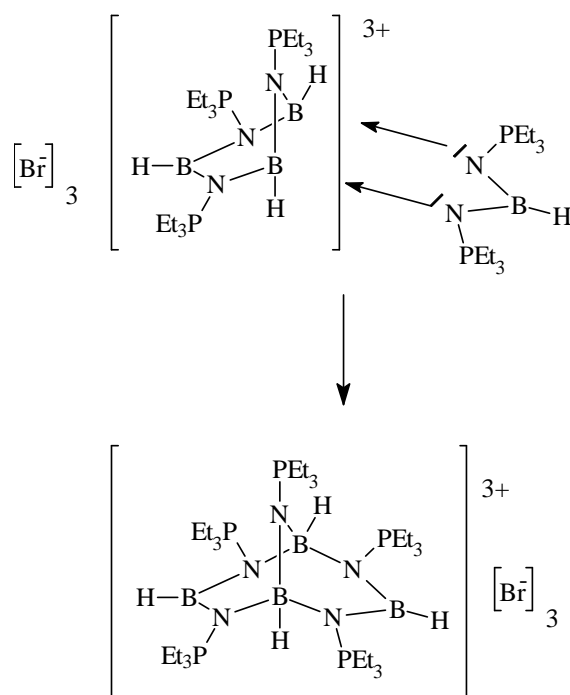


Abbildung 41: Möglicher Bildungsmechanismus für [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>]

Im Unterschied zur Reaktion mit Acetonitril werden hier an zwei B-Atomen des Trikatens dative BN-Bindungen ausgebildet. Im wesentlichen ist diese Beobachtung auf die chelatisierende Wirkung der bidentalen Lewisbase  $\text{HB}(\text{NPet}_3)_2$  zurückzuführen. Die in den Einkristallen der Titelverbindung eingelagerten Dichlormethanmoleküle werden sehr leicht im Vakuum abgegeben. Die Löslichkeit der ionischen Verbindung ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln mäßig bis gut. Schlechte Löslichkeit wird jedoch in gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet.

#### 2.2.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$

Im bandenreichen IR-Spektrum von  $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$  finden sich zwei schwache Banden bei  $2623\text{ cm}^{-1}$  und  $2496\text{ cm}^{-1}$ , die BH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die kürzerwellig liegenden Bande wird von den BH-Bindungen beider planar koordinierten Boratome verursacht, während die zweite Absorption BH-Valenzschwingungen der BH-Gruppen der tetraedrisch koordinierten B-Atome zugeordnet wird. Die insgesamt vier etwa gleich intensiven Bande zwischen  $1300$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  repräsentieren BN-Gerüstschwingungen. Weitere BN-Schwingungen mit starkem PN-Schwingungsanteil werden in Anlehnung an die Ergebnisse der oben besprochenen Borazinderivate bei  $980\text{ cm}^{-1}$  und  $777\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

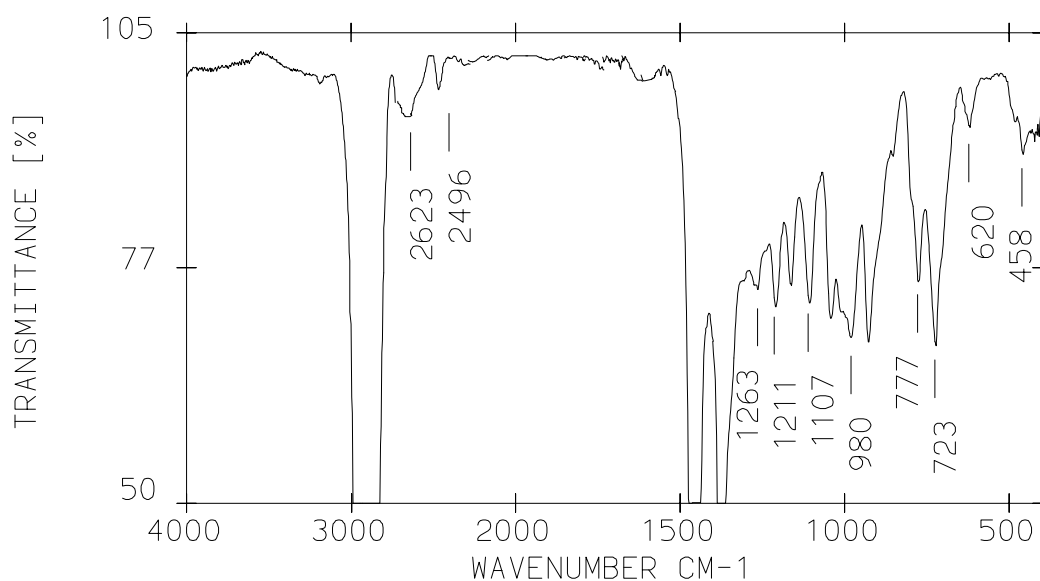


Abbildung 42: IR-Spektrum von  $\{[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3\}$

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Zuordnung
2623	w	ν B-H
2496	w	ν B-H
1263	m	ν B-N Gerüst
1211	m	ν B-N Gerüst
1162	m	ν B-N Gerüst
1107	m	ν B-N Gerüst
1043	m	PEt <sub>3</sub>
1010	m	νBNP
980	m	νBNP
777	m	νBNP
620	m	PEt <sub>3</sub>
459	m	PEt <sub>3</sub>

Tabelle 25: Charakteristische Absorptionen von [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPEt<sub>3</sub>}[Br]<sub>3</sub>]

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Titelverbindung in Lösung dieselbe Struktur wie im Festkörper aufweist.

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale etwa gleicher Intensität bei 31,0 ppm und -7,6 ppm. Das stärker abgeschirmte Signal wird den beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten Boratomen zugeordnet und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der oben diskutierten Borazinderivate. Die beiden tetraederisch koordinierten Boratome verursachen das Signal bei -7,6 ppm. Die etwas größere Abschirmung im Vergleich zu dem tetraedrisch koordinierten B-Atom in [H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (-13,0) ist durch den formalen Tausch eines Hydrid- gegen einen Stickstoffliganden zu begründen, der eine höhere Elektronendichte an den Boratomen bewirkt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei Signale beobachtet, die ein Intensitätsverhältnis von 4:1 aufweisen. Das intensivere Signal bei 67,9 ppm wird von den vier Phosphorzentren, die an den BN-Achtring gebunden sind, verursacht. Das verbleibende Signal bei 56,8 ppm ist dem an das Brücken-N-Atom gebundene Phosphoratom zuzuordnen. Die stärkere Abschirmung dieses Phosphorzentrums geht mit einer deutlich kürzeren PN-Bindungslänge einher. Beide Befunde deuten auf eine N=P-Doppelbindung kovalenten Charakters mit weniger stark positiv polarisiertem P-Atom hin. Eine Differenzierung der PEt<sub>3</sub>-Gruppen nach „Achtring“ oder „Brücke“ ist auch in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ersichtlich. Die Andersartigkeit der PN-Bindung des Brückenliganden wird auch durch die um 4 Hz größere <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) Kopplungskonstante gezeigt.

### 2.2.4.3 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2124,8(1) \text{ pm}$ ,  $b = 2307,6(1) \text{ pm}$  und  $c = 2323,1(1) \text{ pm}$ . Bei 190 K werden 21470 unabhängige Reflexe beobachtet.

In der Elementarzelle finden sich zwei kristallographisch unabhängige bicyclische Trikationen. Zwischen den Schichten der Trikationen befinden sich die Bromidgegenionen und pro Zelle sechs unabhängige Dichlormethanmoleküle. Eines der Lösungsmittelmoleküle ist stark fehlgeordnet, wobei sich zwei Splitpositionen für ein Chloratom mit dem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinern lassen. Zwischen den Kationen und Anionen und auch den Dichlormethanmolekülen finden sich keine bindenden Wechselwirkungen.

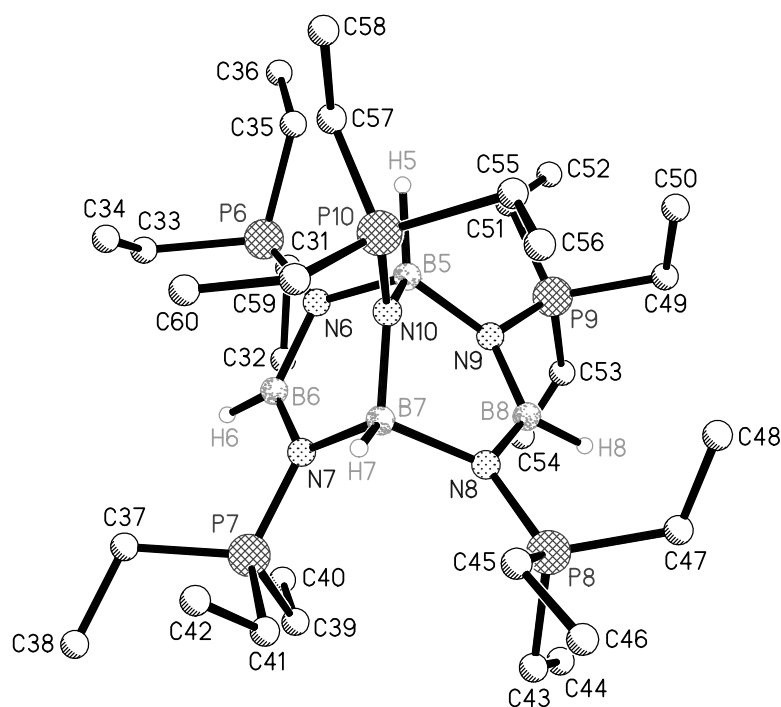


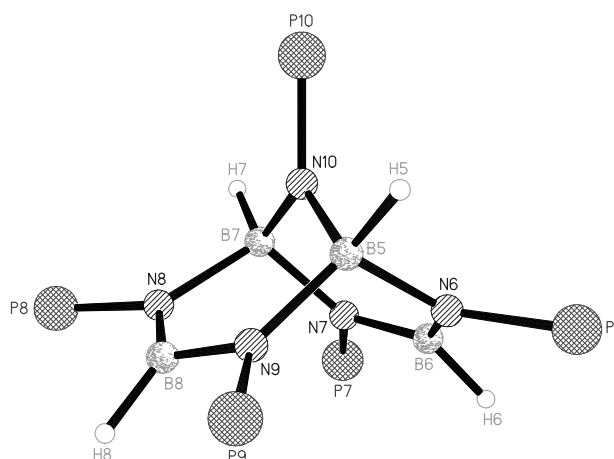
Abbildung 43: Ansicht des Trikations  $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3]^{3+}$  in der Struktur von  $[(\text{HBNPet}_3)_4\text{NPet}_3][\text{Br}]_3 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Trikationen bilden ein bicyclisches BN-Gerüst, bestehend aus einem BN-Achtring, der an den Positionen B5 und B7 von einem  $(\text{NPet}_3)^-$ -Liganden überbrückt ist. Dieses Grundgerüst ist als isosteres Kohlenstoffanalogon in der Organischen Chemie seit langem bekannt und leitet sich von dem neutralen Kohlenwasserstoff



Bicyclo[3.3.1]nonan ab. Bicyclische BN-Systeme sind bis auf ein Beispiel [107] völlig unerforscht. Einige Vertreter für BN-Achtringe konnten bereits früher strukturell charakterisiert werden [108, 109].

Vergleicht man die Längen der BN-Bindungen des Bicyklus, so lassen sich drei Kategorien unterscheiden: - Bindungen zu den  $sp^2$ -hybridisierten Atomen B6 und B8, die mit 144 pm dem Erwartungswert für 1,5-fach-Bindungen erfüllen, also den Charakter der Bindungen in Borazinen bewahren. - Bindungen zu dem Brückenkopfatom B5 und B7, die mit 161 pm den Erwartungswert von 158 pm für Einfachbindungen leicht überschreiten. - Die BN-Bindungen zum Brückenatom N10, die mit 155 pm als leicht verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren sind. Die Bindungslängen zu den exocyclisch gebundenen  $PEt_3$ -Gruppen sind ebenso nicht identisch. Die vier am Achtring befindlichen PN-Bindungen sind im Mittel mit 165 pm als durch elektrostatische Wechselwirkungen stark verkürzte Einfachbindungen zu interpretieren. Der verbrückende Phosphaniminatoligand weist jedoch eine kürzere PN-Bindung auf, die mit 158 pm den Erwartungen an eine Doppelbindung genügt.



Eine Analyse der Durchschnittswerte der Ringinnenwinkel zeigt, daß im Achtring an allen N-Atomen mit  $119^\circ$  nahezu der Idealwert einer  $sp^2$ -Hybridisierung erreicht wird. Die Winkel an den Atomen B6 und B8 sind mit  $124^\circ$  etwas aufgeweitet, um Ringspannungen zu vermeiden. Dies ist wegen des geringen Raumanspruchs des exocyclischen Hydridliganden gut möglich. Die Winkelsumme am Brückenatom N10 beträgt  $360^\circ$ , jedoch ist der Ringinnenwinkel mit  $114^\circ$  deutlich kleiner als die beiden exocyclischen Winkel.

[107] P. C. Thomas, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1130

[108] P. T. Clarke, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1172

[109] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stocker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 900

Bindung	Länge [pm]	Länge [pm] zweites Individuum	Winkel	Größe [°]	Größe [°] zweites Individuum
B(1)–N(1)	160 (3)	159 (3)	N(5)–B(1)–N(1)	107 (2)	103 (2)
B(1)–N(4)	164 (3)	161 (3)	N(5)–B(1)–N(4)	106 (2)	106 (2)
B(3)–N(2)	157 (3)	165 (3)	N(5)–B(3)–N(2)	109 (2)	106 (2)
B(3)–N(3)	160 (4)	162 (3)	N(5)–B(3)–N(3)	106 (2)	108 (2)
an sp <sup>3</sup> -B im Mittel		161	am Brückenkopf in Mittel		106
B(4)–N(3)	146 (3)	148 (3)	B(1)–N(1)–B(2)	117 (2)	116 (2)
B(4)–N(4)	140 (3)	139 (3)	B(2)–N(2)–B(3)	121 (2)	120 (2)
B(2)–N(1)	143 (3)	142 (3)	B(3)–N(3)–B(4)	117 (2)	114 (2)
B(2)–N(2)	147 (3)	144 (3)	B(4)–N(4)–B(1)	123 (2)	123 (2)
an sp <sup>2</sup> -B im Mittel		144	an N im 8-Ring im Mittel		119
B(1)–N(5)	156 (2)	151 (2)	N(1)–B(2)–N(2)	123 (2)	125 (2)
B(3)–N(5)	157 (2)	156 (2)	N(3)–B(4)–N(4)	122 (2)	124 (2)
an Brücke im Mittel		155	an sp <sup>2</sup> -B im Mittel		124
P(1)–N(1)	163 (2)	167 (2)	N(1)–B(1)–N(4)	110 (1)	111 (1)
P(2)–N(2)	166 (2)	164 (1)	N(2)–B(3)–N(3)	111 (1)	110 (1)
P(3)–N(3)	165 (2)	164 (2)			
P(4)–N(4)	165 (2)	166 (2)			
an 8-Ring im Mittel		165	am Brückenkopf in Mittel		111
P(5)–N(5)	158 (1)	158 (1)	B(1)–N(5)–B(3)	112 (1)	116 (1)
an Brücke im Mittel		158	an Brücke im Mittel		114

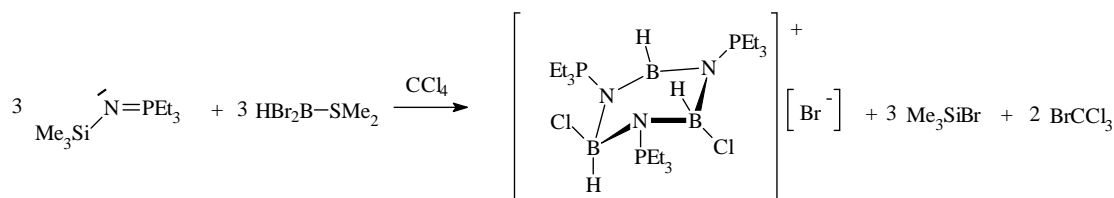
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von



## 2.2.5 $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

### 2.2.5.1 Darstellung von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

Bei dem Versuch, ein trikationisches Derivat des Borazins mit drei Bromidgegenionen herzustellen, wurde  $\text{HBBR}_2 \bullet \text{SMe}_2$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in Dichlormethan umgesetzt. Nach eintägiger Reaktionszeit wurde ein Teil des Lösungsmittels abgezogen und die Reaktionslösung mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, um salzartige Verbindungen auszufällen. Nach einigen Monaten bildeten sich farblose Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Wie die Reaktionsgleichung zeigt, hat ein Halogenaustausch zwischen dem Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  und der zunächst gebildeten Borverbindung stattgefunden.



In der Reaktion wurde wieder eine Spezies aufgebaut, die pro Boratom einen Phosphaniminatoliganden, einen Hydridoliganden und ein Halogenidion enthält. Im Gegensatz zu  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  ist hier jedoch ein monokationischer BN-Sechsring erhalten worden, da zwei Halogenidliganden an Boratome des Rings gebunden sind.

### 2.2.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}]$

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt in Dichlormethanlösung bei Zimmertemperatur zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. Das intensitätsstärkere Signal bei -6,9 ppm wird den beiden vierfach koordinierten Boratomen des Rings zugeordnet. Das verbleibende planar umgebene Boratom des Rings wird dem Signal bei 31 ppm zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen der Boratome der Titelverbindung sind denen in dem Dikation  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPEt}_3)_3]^{2+}$  nahezu gleich. Die Reduktion der Gesamtladung und der Austausch von Hydrid- gegen Chloridliganden beeinflussen die Lage der Resonanzen nur wenig.

### 2.2.5.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3][\text{Br}] \cdot \text{CCl}_4$

(Priv. Doz. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1237,9(3)$  pm,  $b = 1214,1(3)$  pm,  $c = 2402,4(4)$  pm und  $\beta = 93,52(1)$ . Bei 190 K werden 6282 unabhängige Reflexe beobachtet.

Die Verbindung kristallisiert in Form von Kationen mit zentralem BN-Sechsring, Bromidanionen und einem  $\text{CCl}_4$ -Molekül pro Formeleinheit, die keine bindenden Wechselwirkungen untereinander aufweisen. Es bilden sich Schichten aus Kationen mit dazwischen-liegenden Schichten aus Bromidionen und  $\text{CCl}_4$ -Molekülen. Eine Methylgruppe des Kations ist in zwei Positionen fehlgeordnet. Es lassen sich zwei Splitpositionen mit dem Besetzungsfaktor 0,5 für C16 verfeinern. Die in Abbildung 44 als Cl2 bezeichnete Position ist zu 85% mit Cl-Atomen und zu 15% mit Br-Atomen besetzt.

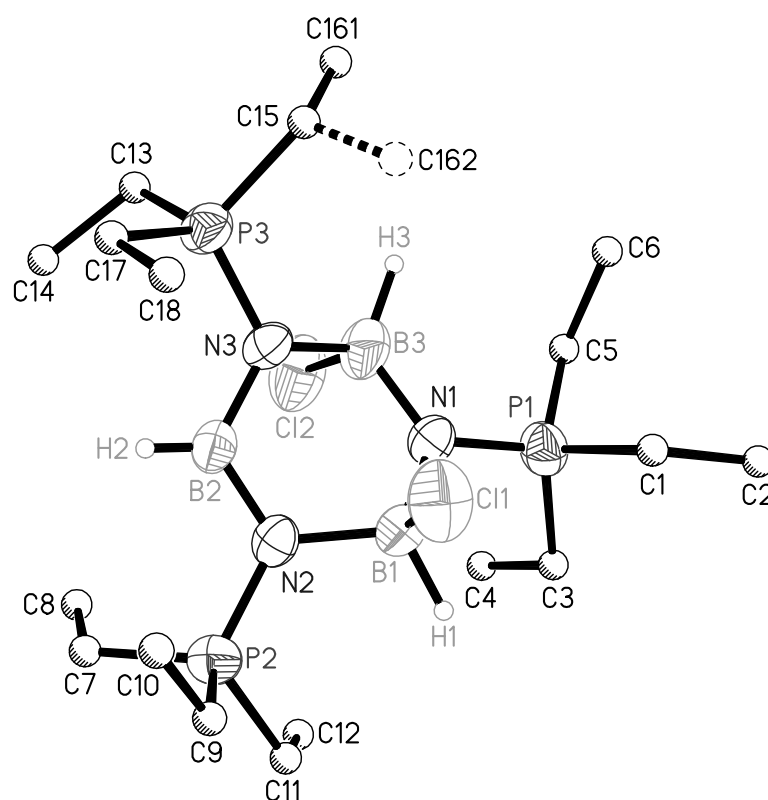
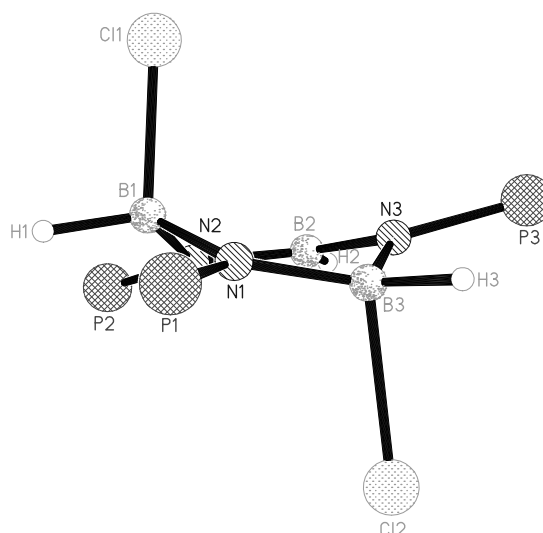


Abbildung 44: Struktur des Kations  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3]^+$  (ohne H-Atome an Alkylresten)

Abbildung 45: Ringgerüst von  $[B_3H_3Cl_{1,85}Br_{0,15}(NPEt_3)_3][Br] \cdot CCl_4$ 

Das Kation wird aus einem zentralen BN-Sechsring mit verzerrter Bootkonformation gebildet (Abbildung 45). Alle drei N-Atome sind mit Winkelsummen von  $358^\circ$  bis  $360^\circ$  nahezu planar umgeben und folglich als  $sp^2$ -hybridisiert anzusehen. Ebenso ist das planar koordinierte Boratom B2 mit einer Winkelsumme von  $357,9^\circ$   $sp^2$ -hybridisiert. Die beiden vierfach koordinierten Boratome sind exocyclisch zu je einem Hydrid- und einem Halogenidliganden gebunden. Die für eine  $sp^3$ -Hybridisierung von B1 und B3 ideale tetraedrische Geometrie ist in beiden Fällen aufgrund der Ringbildung und der unterschiedlichen Größe der exocyclischen Liganden verzerrt.

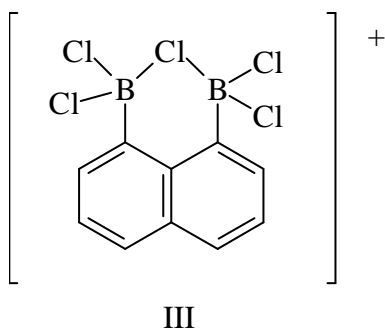
Bindung	Länge exp. [pm]	Länge berech. [pm]	Winkel	Größe exp. [°]
B(1)–N(1)	151(1)	153,4	N(1)–B(1)–N(2)	108,6(9)
B(1)–N(2)	156(1)	159,1	N(2)–B(2)–N(3)	117,7(9)
B(2)–N(2)	140(1)	143,9	N(1)–B(3)–N(3)	112(1)
B(2)–N(3)	146(1)	144,2	B(1)N(1)–B(3)	122,0(9)
B(3)–N(1)	147(1)	154,5	B(1)–N(2)–B(2)	117,9(8)
B(3)–N(3)	152(1)	157,7	B(2)–N(3)–B(2)	118,4(9)
B(1)–Cl(1)	197(1)	192,8	N(1)–B(1)–Cl(1)	110,8(7)
B(3)–Cl(2)	224(1)	193,7	N(1)–B(3)–Cl(2)	106,6(8)
N(1)–P(1)	163,7(8)	163,2	B(1)–N(1)–P(1)	116,2(7)
N(2)–P(2)	165,6(8)	164,9	B(2)–N(2)–P(2)	118,9(7)
N(3)–P(3)	166,8(2)	165,0	B(3)–N(3)–P(3)	120,4(7)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von

$[B_3H_3Cl_{1,85}Br_{0,15}(NPEt_3)_3][Br] \cdot CCl_4$  im Vergleich zu berechneten Werten des Modellions  $[B_3H_3Cl_2(NPH_3)_3]^+$

Die BN-Bindungen zum planar umgebenen B2-Atom sind mit durchschnittlich 143 pm fast 10 pm kürzer als die Ringbindungen zu den vierfach koordinierten B-Atomen B1 und B3, die durchschnittlich 152 pm betragen. Die PN-Bindungen sind im Mittel

mit 165 pm am äußersten Ende des Erwartungsbereichs für PN-Doppelbindungen einzuordnen. Die Bindungen sind als Einfachbindungen zu interpretieren, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verstärkt werden. Die „BCl“-Bindungen sind mit 197 pm und 224 pm sehr unterschiedlich lang. Aufgrund der oben erwähnten Teilbesetzung der Position Cl2 durch Bromatome ist die B3-Cl2-Bindungen deutlich länger als die B1-Cl1-Bindung. Dennoch ist die gefundene Bindungslänge von 224 pm deutlich größer als bisherige Erfahrungen mit BBr-Bindungen (190-207 pm) [110] von vierfach koordinierten Boratomen zeigen. Ebenso ist auch die B1-Cl1-Bindung mit 197 pm als sehr lange Einfachbindung anzusehen. Als Durchschnittswert [111] für eine BCl-Bindung an einem vierfach koordinierten Boratom wird 185,1 pm angegeben. Besonders lange BCl-Bindungen (192 bzw. 201 pm) [112] finden sich auch in dem Molekülkation III (siehe Abbildung), in dem eine intramolekulare dative Bindung zu einem verbrückenden Chloroliganden realisiert wird.



Die Elongation der Bor-Halogen-Bindungen der Titelverbindung ist mit Kenntnis der trikationischen Spezies  $[\text{HBNPET}_3]_3^{3+}$  leichter zu verstehen. Tauscht man die leichteren Halogensubstituenten durch ihr homologes Iod aus, so werden keine kovalenten Bindungen zu den Boratomen beobachtet. Im Einklang mit dem HSAB-Prinzip bedeutet das, daß die im Vergleich zu  $\text{I}^-$  härteren Basen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  bessere Wechselwirkungen mit den harten, sauren Borzentren eingehen können. Zusätzlich steigt in der Reihe  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$  das Überlappungsintegral der Bor-Halogen-Bindung aufgrund der immer kleiner werdenden Atomradien stark an, so daß Bor-Halogen-Bindungen der leichteren Homologen schwerer spaltbar sind. Die Bor-Halogen-Bindungen der Titelverbindung können als dative Bindungen zweier Halogenidionen zum Trikation  $[\text{HBNPET}_3]_3^{3+}$  gedeutet werden.

[110] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale und maximale BBr-Bindungslänge aus 18 Eintragungen von Verbindungen mit vierfachkoordinierten Boratom; Durchschnitt 200,3 pm

[111] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale (177 pm) und maximale (201,2 pm) BCl-Bindungslänge aus 92 Eintragungen von Verbindungen mit vierfach koordinierten Boratom

[112] H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, 6, 1134

### 3.2.5.4 Quantenchemische Berechnungen des Kations $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$

(M. Diedenhofen)

Für die Titelverbindung wurde ein Modellion auf BP86/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Beim Vergleich der experimentellen Daten der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPEt}_3)_3]^+$  mit der optimierten Geometrie von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$ , zeigt sehr große Unterschiede.

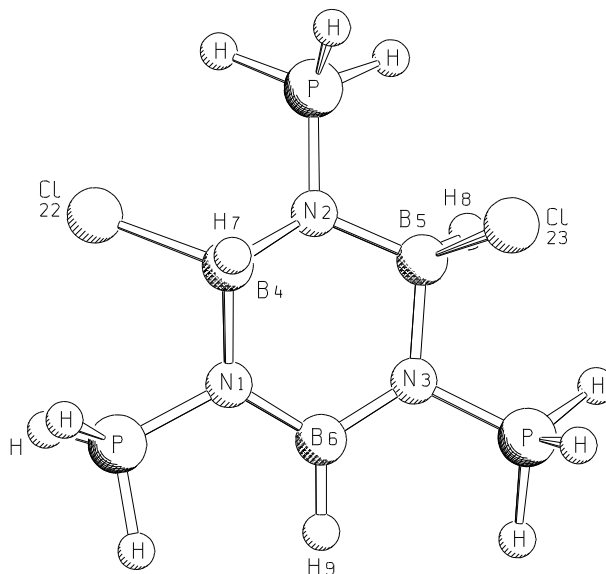


Abbildung 46: Ansicht der optimierten Geometrie von  $[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NPH}_3)_3]^+$

Die Konformation des optimierten Modellions unterscheidet sich deutlich von der experimentell bestimmten Struktur. So sind die Halogenidliganden in der experimentell bestimmten Struktur als axiale Substituenten anzusehen, die nahezu senkrecht zur „Ringebene“ stehen (siehe Abbildung 45). Die berechnete Geometrie weist hingegen einen axialen und einen äquatorialen Halogenidliganden auf. Die Substitution der Ethylreste der P-Atome durch H-Atome erweist sich als zu modellhaft. Der äquatoriale Chloridligand kommt den beiden benachbarten  $\text{PH}_3$ -Gruppen sehr nahe (P-Cl Abstand 302 pm), dies ist im Falle von Ethylsubstituenten an den P-Atomen aus sterischen Gründen nicht möglich. Hier ist der Grund für die in Festkörper gefundene biaxiale Stellung der Chloridliganden zu suchen. Trotz der veränderten Konformation werden auch in der berechneten Geometrie vergleichsweise lange BCl-Bindungen (193 pm) gefunden, die die oben diskutierte BCl-Bindungssituation bestätigen.

### 3 Synthese und Charakterisierung einiger Nebenprodukte von Reaktionen zu Phosphaniminatokomplexen des Bors

#### 3.1 $(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}_2$

##### 3.1.1 Darstellung und Eigenschaften von $(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}_2$

Nach den erfolgreichen Umsetzungen monofunktionaler silylierter Phosphanimine mit Borhalogeniden wurde der Versuch unternommen, auch bifunktionale silylierte Phosphanimine zum Einsatz zu bringen. Ziel der Untersuchungen war die Darstellung neuer Heterocyclen mit partiellem Borazin- und Cyclophosphazencharakter, von denen ein Vertreter [113] auf anderem Weg synthetisiert werden konnte. Zu diesem Zweck wurde die Titelverbindung nach Literaturvorschrift [114] aus DPPM und Trimethylsilylazid dargestellt und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Hierbei fallen schön ausgebildete farblose, säulenförmige Einkristalle an, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die NMR- und IR-Spektren der Einkristalle entsprechen den von Appel et al. [114] publizierten Untersuchung und zeigen, daß die Verbindung wie im Festkörper auch in Lösung  $\text{C}_2$ -symmetrisch ist.

Die Umsetzungen der Titelverbindung mit den starken Lewissäuren  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  führten stets zu Zersetzungsprodukten, bei denen die Methylenbrücke zwischen den Phosphoratomen gebrochen wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Umsetzungen trifunktionaler Phosphanimine mit stark lewissauren Übergangsmetallhalogeniden gemacht [115].

##### 3.1.2 Kristallstrukturanalyse von $(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}_2$

(N. Faza)

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $\text{I4}_1/\text{a}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1959,7(1) \text{ pm}$ ,  $b = 1959,7(1) \text{ pm}$ , und  $c = 1695,8(1) \text{ pm}$ . Bei 213 K werden 3292 unabhängige Reflexe beobachtet.

---

[113] D. P. Gates, R. Ziembinski, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2367; *Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2277

[114] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 131

[115] S. Schlecht, *Dissertation Universität Marburg* **1998**



Das in Abbildung 47 gezeigte Molekül besitzt  $C_2$ -Symmetrie, wobei die zweizählige Achse durch C1 verläuft. Die Phosphor- und Siliciumatome sind tetraedrisch koordiniert. Die Stickstoffatome hingegen sind in einer gewinkelten Anordnung zweifach koordiniert.

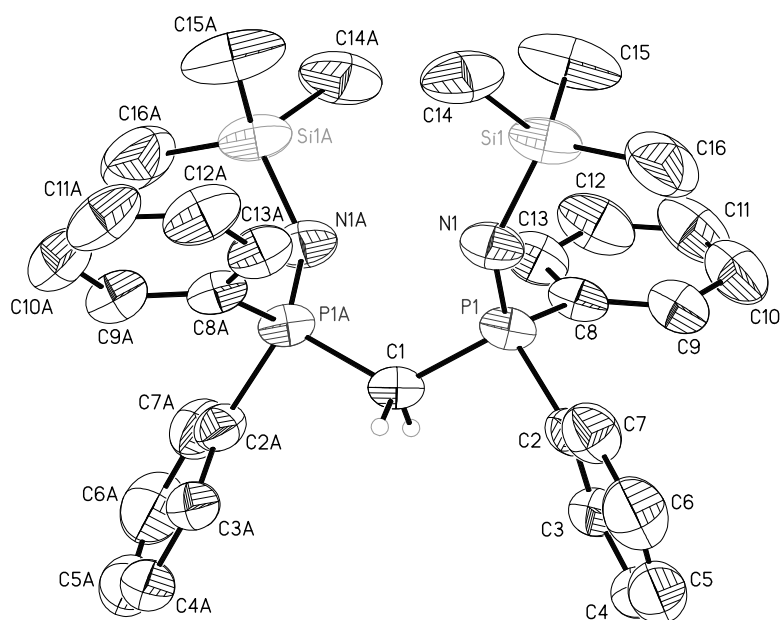


Abbildung 47: Struktur von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  (ohne H-Atome der Phenylreste)

Bindung	Länge exp. [pm]	Winkel	Größe exp. [°]
P(1)–N(1)	153,6(2)	P(1)–C(1)–P(1a)	124,9(1)
Si(1)–N(1)	169,3(2)	P(1)–N(1)–Si(1)	138,5(1)
P(1)–C(1)	182,5(1)	C(1)–P(1)–N(1)	113,4(1)
P(1)–C(2)	181,9(2)	C(1)–P(1)–C(8)	109,2(1)
P(1)–C(8)	181,2(2)	C(1)–P(1)–C(2)	99,1(1)
Si(1)–C (Mittel)	186,2(4)	N(1)–Si(1)–C(15)	112,2(1)
		N(1)–Si(1)–C(14)	107,4(1)
		C(14)–Si(1)–C(15)	109,0(2)

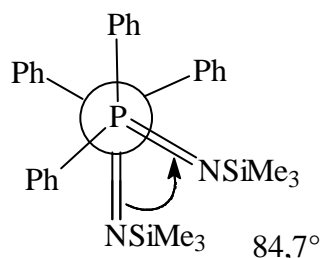
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$

In früheren Arbeiten konnten bereits die Festkörperstrukturen zweier monofunktionaler Phosphanimine ( $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  [116] und  $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3$  [117]),

[116] F. Weller, H.-C. Kang, W. Massa, T. Rübenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1050

[117] R. Meyer zu Köcker, A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 301

zweier Isomere des bifunktionalen  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3$  [116, 118] und zweier trifunktionaler Phosphanimine  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_3\text{CH}$  und  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_3\text{CCH}_3$  [119] aufgeklärt werden. Ebenso wurde die Festkörperstruktur der gemischten Phosphan-Phosphanimin Verbindung  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3$  [120] untersucht. Mit Ausnahme von  $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3$  werden in all diesen Verbindungen PN-Bindungslängen von 153 bis 155 pm gefunden. Die PN-Bindungslänge der Titelverbindung (153,6 pm) läßt sich problemlos einreihen und als Doppelbindung interpretieren. Die SiN-Bindungslänge von 169,3 pm weist ebenso keine signifikanten Unterschiede zu den SiN-Bindungen (166 - 170 pm) der bekannten Verbindungen auf. Die größere SiN-Bindungslänge (176 pm) und die größere PN-Bindungslänge (163 pm) des Methylderivats müssen aus Packungsgründen zustande kommen, da in einem Gasphasen-Experiment [121] dieser Verbindung kleinere Längen von 154,2 pm (PN) und 170,5 pm (SiN) ermittelt wurden. Aus einer idealisierten Newman-Projektion der Titelverbindung wird deren gauche-Konformation ersichtlich, die der des cis-Konformeren von  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3$  entspricht. Durch die um ein C-Atom kürzere Brücke zwischen den P-Atomen ist der Torsionswinkel ( $84,7^\circ$ ) zwischen den beiden  $\text{NSiMe}_3$ -Gruppen der Titelverbindung im Vergleich zum cis-Konformer der ethylenverbrückten Verbindung ( $71,4^\circ$ ) etwas größer, da die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen hier stärkeren sterischen Wechselwirkungen ausgesetzt sind.



Ein Vergleich der PNSi-Bindungswinkel der bekannten Verbindungen zeigt, daß im allgemeinen Winkel von  $134^\circ$  bis  $140^\circ$  bevorzugt werden. Der in  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  gefunden Wert von  $138,5^\circ$  läßt sich gut einreihen. Größere Werte ( $146^\circ$  und  $153^\circ$ ) finden sich in dem trifunktionalen Phosphanimin  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_3\text{CH}$  und in dem trans-Isomer von  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3$ .

[118] F. Kunkel, *Diplomarbeit Universität Marburg* **1994**

[119] S. Schlecht, N. Faza, W. Massa, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1739

[120] H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, O. Krumberger, G. Müller, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 476

[121] E. E. Astrup, A. M. Bouzga, K. A. Ostojza Starzewski, *J. Mol. Struct.* **1979**, 51, 51

## 3.2 BBr<sub>3</sub>•PPh<sub>3</sub>

### 3.2.1 Darstellung und Kristallstrukturanalyse von BBr<sub>3</sub>•PPh<sub>3</sub>

(Kristallstrukturanalyse Dr. F. Weller)

Bei einer Umsetzung von BBr<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SiNPPH<sub>3</sub> in Toluol konnten wenige farblose Kristalle einer Verbindung isoliert werden, deren NMR-Spektren eine Bor-Phosphor-Kopplung aufweisen, die eine direkte PB-Bindung indiziert. Dieser ungewöhnliche Sachverhalt konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle aufgeklärt werden. Das silylierte Phosphanimin war mit Triphenylphosphan verunreinigt, welches mit BBr<sub>3</sub> ein Addukt bildet. Diese Reaktion wurde erstmals von Kuhnhen [122] beschrieben. Die spektroskopischen Befunde der Titelverbindung stimmen mit den dort beschriebenen überein. Die Festkörperstruktur von BBr<sub>3</sub>•PPh<sub>3</sub> war noch nicht bekannt.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1209,3(1)$  pm,  $b = 1003,8(1)$  pm,  $c = 1600,9(2)$  pm und  $\beta = 93,10(1)^\circ$ . Bei 213 K werden 3278 unabhängige Reflexe beobachtet.

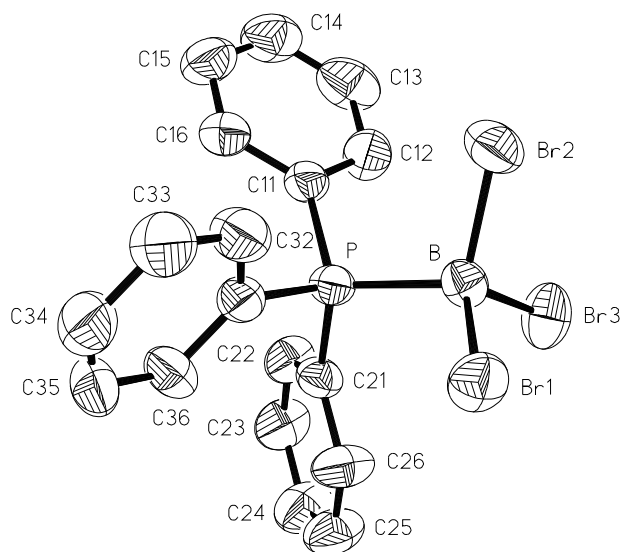


Abbildung 48: Ansicht von BBr<sub>3</sub>•PPh<sub>3</sub> (ohne H-Atome)

Die Verbindung liegt im Festkörper in einer gestaffelten Konformation vor. Das Boratom ist nahezu ideal tetraedisch koordiniert, während am Phosphoratom die Geometrie leicht verzerrt ist: Die Winkel zum Boratom sind im Mittel mit  $111,2^\circ$  leicht aufgeweitet. Die PB-Bindungslänge ist mit  $198(1)$  pm signifikant länger als im

Trimethylphosphanaddukt (192 pm) [123], hierfür sind sowohl sterische Gründe (größere Substituenten am P-Atom), als auch elektronische Gründen (geringere Elektronendichte am P-Atom) verantwortlich. Die BrB-Bindungen sind im Rahmen der Standardabweichung gleich lang. Mit im Mittel 199,8 pm entsprechen sie dem Erwartungswert für BBr-Einfachbindungen [110].

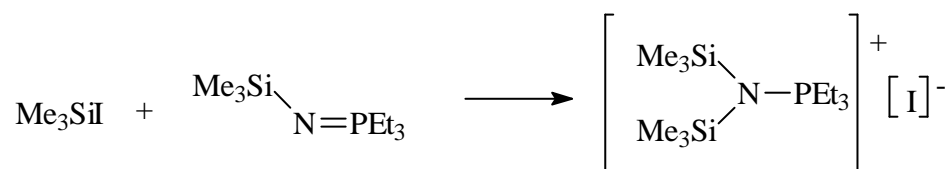
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
P–B	198(1)	C(11)–P–B	111,9(3)
B–Br(1)	200,5(8)	C(21)–P–B	110,4(3)
B–Br(2)	201,3(9)	C(31)–P–B	111,3(3)
B–Br(3)	197,8(9)	C(21)–P–C(31)	107,5(3)
P–C(11)	180,8(4)	Br(1)–B–P	108,6(4)
P–C(21)	180,2(4)	Br(2)–B–P	107,6(4)
P–C(31)	180,3(4)	Br(3)–B–P	108,8(4)
		Br(1)–B–Br(2)	109,7(4)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{BBr}_3 \bullet \text{PPh}_3$

### 3.3 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$

#### 3.3.1 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$

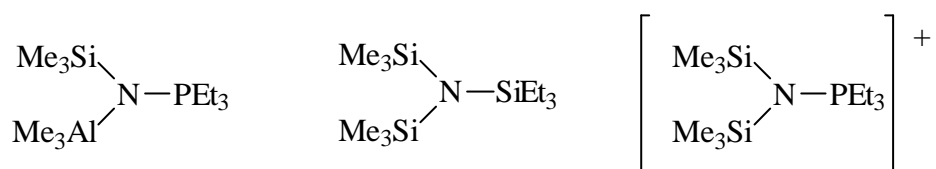
Aus einer Umsetzung von  $\text{BI}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  werden nach mehrmaligem Einengen und Abfiltrieren wenige Einkristalle der Titelverbindung erhalten. Sie entsteht in einer Nebenreaktion aus dem während der Umsetzung gebildeten Trimethylsilyliodid und  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ .



Zur vollständigen Charakterisierung wurde die ionische Verbindung auf unabhängigem Wege aus Trimethylsilyliodid und  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in Dichlormethan hergestellt und durch Zugabe von n-Pentan als farbloses Pulver ausgefällt. Das Molekülkation der Verbindung ist den wohlbekannten Tris(trialkylsilyl)aminen und den peralkylierten Koordinationsverbindungen von Gruppe-13-Metallen an silylierte Phosphanimine  $[\text{M}]\text{Me}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPR}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) [124] valenzisoelektronisch.

[123] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta. Crystallogr.* **1975**, 31B, 1116

[124] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1000



Bereits in früheren Arbeiten wurde über die Existenz von Bis-N-(trimethylsilyl)-trialkylphosphanimonium-Kationen berichtet [125, 126], sie wurden aber nie strukturell charakterisiert. Weitere Untersuchungen zu anderen Vertretern dieser Klasse wurden von Gröb [127] durchgeführt.

### 3.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$

Im IR-Spektrum der Titelverbindung findet man die charakteristische  $\text{CH}_3$ -Deformationschwingung der beiden Trimethylsilylgruppen bei  $1265\text{ cm}^{-1}$  lagekonstant im Vergleich zur Ausgangsverbindung, sowie im Vergleich zu den am P-Atom anders substituierten Derivaten  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPM}_3]^+[\text{I}]^-$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPPh}_3]^+[\text{I}]^-$  [127]. Deutlich längerwellig wird hingegen die PN-Valenzschwingung verschoben, sie findet sich bei  $972\text{ cm}^{-1}$  als intensive breite Bande. Auch bei den phenyl- und methylsubstituierten Derivaten wird im Vergleich zu ihren silylierten Ausgangsverbindungen eine langwellige Verschiebung der PN-Bande beobachtet, die jedoch nicht so ausgeprägt ist wie bei der Titelverbindung. Dieser Befund korreliert mit der im Vergleich zu den Derivaten etwas längeren PN-Bindung. Die Pendelschwingungen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen werden bei allen Derivaten nahezu lagekonstant bei  $854$  und  $834\text{ cm}^{-1}$  als intensive Banden gefunden. Die inneren Schwingungen der  $\text{PEt}_3$ -Gruppe sind im Vergleich zum silylierten Edukt nur wenig verschoben.

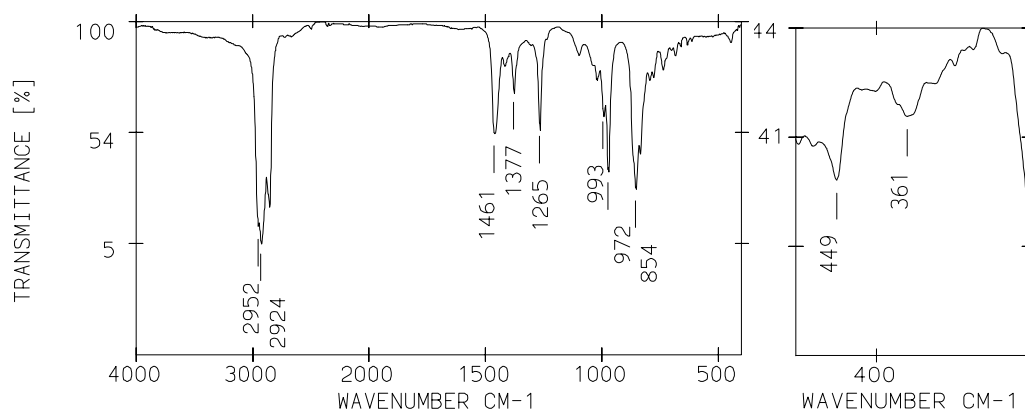


Abbildung 49: IR und FIR-Spektrum von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$

[125] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Fortschr. chem. Forsch.* **1969**, 13, 167

[126] J. C. Wilburn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2519

[127] T. Gröb, *Diplomarbeit Universität Marburg*, **1998**

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
1416	schw	$\text{PEt}_3$
1295	st	$\delta \text{CH}_3\text{Si}$
1099	schw	$\text{PEt}_3$
1022	schw	$\text{PEt}_3$
993	m, schu	$\text{PEt}_3$
972	sst	$\nu \text{PN} / \nu \text{SiN}$
854	sst	$\rho \text{CH}_3\text{Si}$
834	st, schu	$\rho \text{CH}_3\text{Si}$

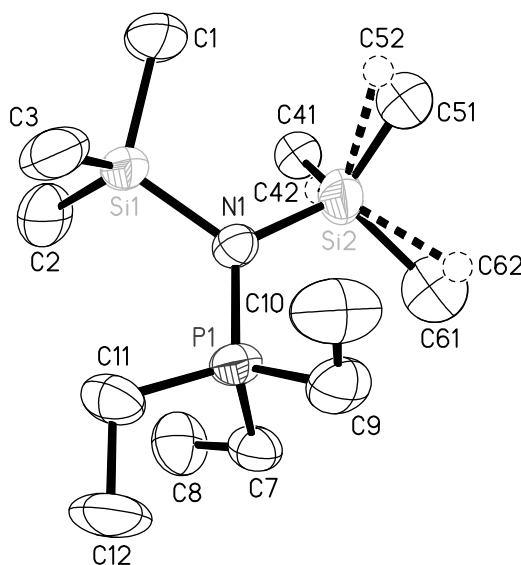
Tabelle 30: Charakteristische Absorptionen von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$ 

### 3.3.3 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$

(Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Pbcn}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 2554,0(2) \text{ pm}$ ,  $b = 1322,3(1) \text{ pm}$ , und  $c = 1165,3(2) \text{ pm}$ . Bei 213 K werden 3257 unabhängige Reflexe beobachtet.

Eine der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ist fehlgeordnet, es konnten zwei Positionen verfeinert werden. Die in der Abbildung mit gestrichelten Bindungen gezeigte Position hat einen Besetzungsfaktor von 0,4. Die  $\text{SiC}$  Abstände an  $\text{Si2}$  wurden bei 187 pm festgehalten, und die C-Atome dieser Silylgruppe isotrop verfeinert. Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Abbildung 50: Ansicht des Molekülkations von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPEt}_3]^+[\text{I}]^-$  (ohne H-Atome)

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
P(1)–N(1)	166,0(3)	Si(1)–N(1)–Si(2)	116,4(2)
Si(1)–N(1)	180,4(4)	Si(1)–N(1)–P(1)	122,8(2)
Si(2)–N(1)	180,0(4)	Si(2)–N(1)–P(1)	120,5(2)
P(1)–C im Mittel	180,4	N(1)–P(1)–C(7)	112,4(2)
Si(1)–C im Mittel	185,9	C(7)–P(1)–C(11)	107,2(3)
Si(2)–C	187,0	N(1)–Si(1)–C(1)	111,4(2)
		C(1)–Si(1)–C(2)	107,8(3)
		N(1)–Si(2)–C(41)	108,6(4)
		C(41)–Si(2)–C(51)	110,9(5)

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPtEt}_3]^+[\text{I}]^-$ 

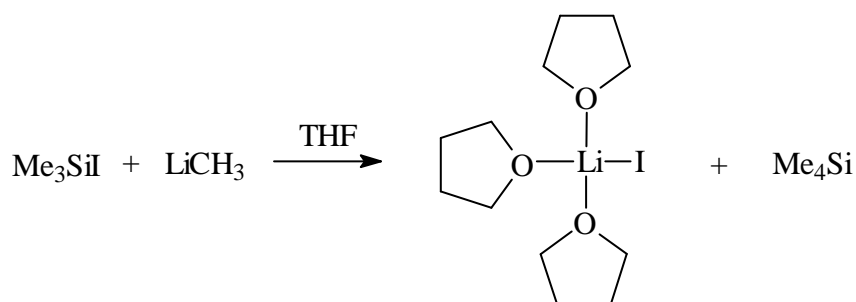
Das N-Atom ist mit einer Winkelsumme von  $359,7^\circ$  planar koordiniert und als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert anzusehen. Die trigonale Symmetrie an N1 ist nur wenig verzerrt: Der Winkel zwischen den beiden  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ist etwas kleiner ( $116,4^\circ$ ) als die Winkel zur  $\text{PEt}_3$ -Gruppe. Die beiden Si-Atome und das P-Atom sind nahezu ideal tetraedisch umgeben. Beide SiN-Bindungen sind im Rahmen der Standardabweichung gleich lang und mit 180,2 pm als lange Einfachbindungen zu interpretieren. Gewöhnlich finden sich in Silylaminoverbindungen kürzere Bindungslängen von 172 - 175 pm [128, 129]. Eine noch stärkere Elongation der SiN-Bindungslänge wurde in dem Molekülkation des entsprechenden am P-Atom phenylsubstituierten Derivats (183 pm) gefunden [127]. Die PN-Bindung weist eine Länge von 166,0 pm auf und ist länger als eine Doppelbindung, die im Bereich von 153 bis 164 pm erwartet wird, jedoch unterschreitet sie den Erwartungswert für Einfachbindungen (178 pm) deutlich. Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, ist das P-Atom stark positiv polarisiert, so daß man die PN-Bindungssituation als Einfachbindung, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verkürzt ist, interpretieren kann. Im vergleichbaren Molekülkation des Phenylderivats wird eine PN-Bindungslänge von 163,7 pm gemessen, die im Vergleich zu ihrem silylierten Edukt [130] um fast 10 pm länger ist.

[128] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3125[129] C. Glidewell, D. W. H. Ranking, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1970**, *6*, 231[130] T. Rübenstahl, *Dissertation Universität Marburg* **1994**

### 3.4 [Li(THF)<sub>3</sub>I]

#### 3.4.1 Darstellung von [Li(THF)<sub>3</sub>I]

Zu einer Lösung von [(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][I]<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran wurde bei -78° C langsam eine Lösung von Methyllithium in Hexan getropft. Nach Auftauen und Einengen der Lösung konnten wenige faserige Einkristalle der Titelverbindung erhalten werden.



In Atmosphären, die nicht mit Tetrahydrofuran gesättigt sind, zerfallen die Kristalle schnell unter Abgabe von THF. Versuche, NMR- oder IR-Spektren aufzunehmen, blieben erfolglos, da entweder nur Signale von THF oder LiI gefunden wurden.

#### 3.4.2 Kristallstrukturanalyse von [Li(THF)<sub>3</sub>I]

(N. Faza)

Lithiumiodidmoleküle konnten in früheren Arbeiten mit unterschiedlichen Donorlösungsmitteln und Chelatbildnern kristallographisch charakterisiert werden. Es kommt, je nach Art und Menge des Donors, zur Ausbildung unterschiedlicher Koordinationsphären am Li-Atom. Es sind Koordinationszahlen von vier bis sechs am Li-Atom bekannt. Mit guten Chelatbildnern ist es möglich, getrennte Ionenpaare zu erzeugen, so z. B. bei Li(TMEDA)<sub>2</sub>I [131] und Li(en)<sub>3</sub>I [132]. In Li(DME)<sub>2</sub>I [133] kommt es zur Ausbildung einer tetragonalen Pyramide, bei Pyridin und seinen Derivaten ist eine tetraederische Koordinationsgeometrie am Li-Atom bevorzugt.

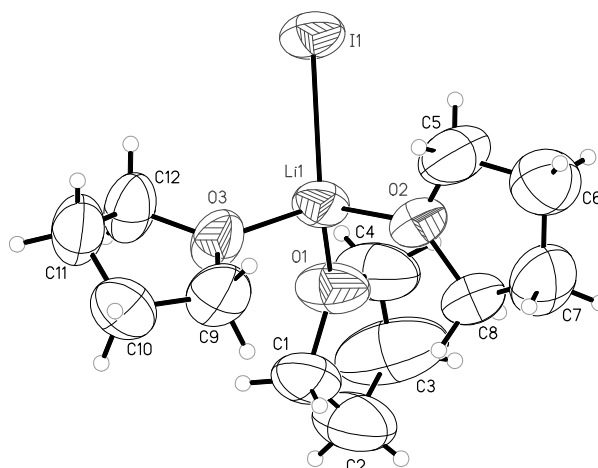
[Li(THF)<sub>3</sub>I] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen a = 913,4(3) pm, b = 1322,0(3) pm, und c = 1328,8(2) pm. Bei 233 K werden 3408 unabhängige Reflexe beobachtet.

[131] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1925

[132] A. Rabenau, R. Kniep, W. Wenzel, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 179

[133] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1682



Abbildung 51: Ansicht von  $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{I}]$ 

Die ideale tetraedrische Geometrie ist nur wenig in Richtung einer trigonalen Pyramide verzerrt. Die Winkel I-Li-O sind leicht aufgeweitet, während die O-Li-O-Winkel leicht gestaucht sind. Die Durchschnittswerte dieser Winkel weisen eine Differenz von  $6^\circ$  auf, was auf den größeren Raumbedarf des negativ polarisierten I-Atoms zurückgeführt wird. Die LiI-Bindungslänge läßt sich mit 275,0 pm im mittleren Bereich solcher Bindungen einordnen. Eine kürzere Bindungslänge wurde in Pentamethyldiethylentriamin-Lithiumiodid (267 pm) [134] beobachtet. Deutlich längere Bindungen von 282 bis 287 pm finden sich in  $\text{Li}(\text{DME})_2\text{I}$  [133] oder im Fall von verbrückenden I-Atomen [134]. Eine mit  $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{I}]$  vergleichbare LiI-Bindungslänge von 274,5 pm wurde im Pyridin-Addukt  $\text{Li}(\text{py})_3\text{I}$  [135] gefunden. Die LiO-Abstände sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang und betragen im Mittel 192,3 pm. Sie sind durch die um eins kleinere Koordinationszahl am Li-Atom etwas kürzer als die in  $\text{Li}(\text{DME})_2\text{I}$  gefundenen LiO-Abstände (205,9 pm).

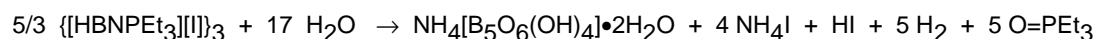
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe $[\circ]$
Li(1)-I(1)	275,0(1)	O(1)-Li(1)-O(2)	106,9(7)
Li(1)-O(1)	191(1)	O(1)-Li(1)-O(3)	104,9(6)
Li(1)-O(2)	193(1)	O(2)-Li(1)-O(3)	106,4(6)
Li(1)-O(3)	192(1)	O-Li-O im Mittel	106,1
C-O im Mittel	143,1(9)	I(1)-Li(1)-O(1)	111,2(5)
C-C im Mittel	147(1)	I(1)-Li(1)-O(2)	113,0(5)
		I(1)-Li(1)-O(3)	113,7(5)
		I-Li-O im Mittel	112,6

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{I}]$ 

[134] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 987

### 3.5 Hydrolyse von $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}]^{-}_3$

$[(\text{HB}(\text{NPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}]^{-}_3$  wurde durch Zugabe von wässrigem Ethanol hydrolisiert. Bei Zugabe des Ethanols trat sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung auf und die Lösung verfärbte sich braun. Durch Ruhigstellen der Lösung und langsames Verdunsten des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden.



Es handelt sich um die Verbindung  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , deren Struktur zuvor fehlerhaft (Angaben sind in der ICSD-Datenbank als fehlerhaft bezeichnet) publiziert [137] wurde.

#### 3.5.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(A. Dashti-Mommertz, Priv. Doz. Dr. B. Neumüller)

Ammoniumpentaborartetrahydrat wurde in früheren Arbeiten strukturell untersucht. Cook und Jeffe [136] konnten durch morphologische Untersuchungen die Raumgruppe und die Gitterkonstanten bestimmen. Sie weisen nur geringe Unterschiede zu den in dieser Arbeit gefundenen Parametern auf.  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Aba2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1131,3(1) \text{ pm}$ ,  $b = 1103,0(1) \text{ pm}$ , und  $c = 923,0(1) \text{ pm}$ . Bei 297 K werden 1079 unabhängige Reflexe beobachtet.

Domenech et al. [137] führten von  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse durch, fanden jedoch die monokline Raumgruppe Pn. Mit den Daten von Domenech et al. ist ein Transfer in die hier gefundene, orthorhombische Raumgruppe Aba2 möglich, somit ist die von Domenech et al. für  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmte monokline Raumgruppe Pn falsch.

Die Verbindung kristallisiert in Form von Ammoniumionen, Tetrahydroxipentaboratanionen und Wassermolekülen. Alle Spezies sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Sowohl die Kationen als auch die Anionen befinden sich auf  $C_2$ -Achsen. Das Tetrahydroxipentaboratanion wird aus zwei BO-Sechsringen gebildet, die über eine  $\text{BO}_4$ -Einheit orthogonal zueinander

[135] C. L. Raston, W. T. Robinson, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1163

[136] W. R. Cook, H. Jeffe, *Acta. Crystallogr.* **1957**, *10*, 705

[137] V. Domenech, J. Solans, X. Solans, *Acta Crystallogr.* **1981**, *37 B*, 643

verbunden sind. Dieses spirocyclische Anion ist aus dem auch als natürliches Mineral vorkommenden Natrium- [138] und Kaliumsalz [139] bekannt. Die BO-Bindungen zu den planar koordinierten B-Atomen sind im Mittel mit 135,7 pm um etwa 11 pm kürzer als die BO-Bindungen zum tetraedrisch koordinierten B-Atom (146,9 pm). Beide annelierten BO-Sechsringe sind im Rahmen der Meßgenauigkeit planar und bilden einen Diederwinkel von 90° zueinander. Das die Ringe verknüpfende B-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen koordiniert. Die gefundenen Bindungslängen und Winkel des spirocyclischen Anions unterscheiden sich kaum von denen des Natrium- oder Kaliumsalzes. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen des Anions und den Wassermolekülen sind im Mittel mit 176 pm deutlich kürzer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen (195 - 216 pm).

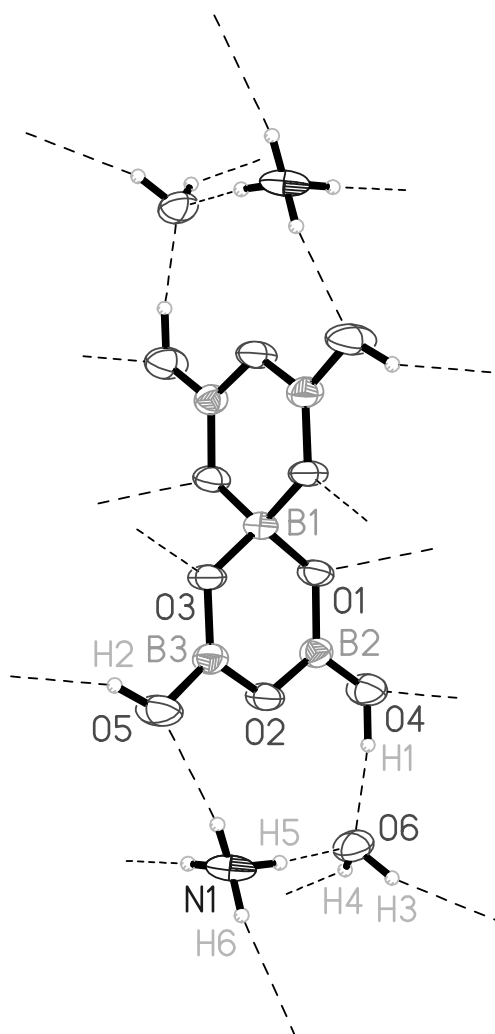


Abbildung 52: Ansicht von  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[138] S. Merlino, F. Satori, *Acta Crystallogr.* **1972**, 28 B, 3559

[139] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1937**, 98, 266

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
O(1)-B(1)	146,6(4)	B(1)-O(1)-B(2)	123,3(2)
O(1)-B(2)	135,3(4)	B(2)-O(2)-B(3)	119,5(3)
O(2)-B(2)	136,8(5)	B(1)-O(3)-B(3)	122,5(3)
O(2)-B(3)	136,4(5)	O-B(1)-O im Mittel	108,7
O(3)-B(1)	147,2(4)	O(1)-B(2)-O(2)	121,0(3)
O(3)-B(3)	134,2(5)	O(1)-B(2)-O(4)	120,1(3)
O(4)-B(2)	134,7(5)	O(2)-B(2)-O(4)	118,9(3)
O(5)-B(3)	136,7(5)	O(2)-B(3)-O(3)	122,3(4)
O(4)-H(1)	95(1)	O(2)-B(3)-O(5)	114,3(3)
O(5)-H(2)	94(1)	O(3)-B(3)-O(5)	123,4(4)
N(1)-H(5)	104(1)	B(2)-O(4)-H(1)	117(4)
N(1)-H(6)	81(1)	B(3)-O(5)-H(2)	116(5)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  
 $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3.6 $[\text{Me}_3\text{SiN(H)PEt}_3][\text{I}]$

$[\text{Me}_3\text{SiN(H)PEt}_3][\text{I}]$  entsteht in geringer Ausbeute als Nebenprodukt der Reaktion von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  mit  $\text{I}_2$  in Dichlormethan. Wie bei der Synthese von  $[(\text{HBNPEt}_3)_3][\text{I}]_3$  beschrieben, entsteht während der Reaktion Iodwasserstoff, welcher unter Spaltung der dativen BN-Bindung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  das silylierte Phosphanimin zu protonieren vermag. Es wurden einige farblose Nadeln erhalten, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde.  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)PEt}_3][\text{I}]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 1360,2(1)$ ,  $b = 874,2(1)$ ,  $c = 1462,1(1)$  und  $\beta = 115,19(1)^\circ$ . Bei  $-70^\circ\text{C}$  werden 1978 unabhängige Reflexe beobachtet.

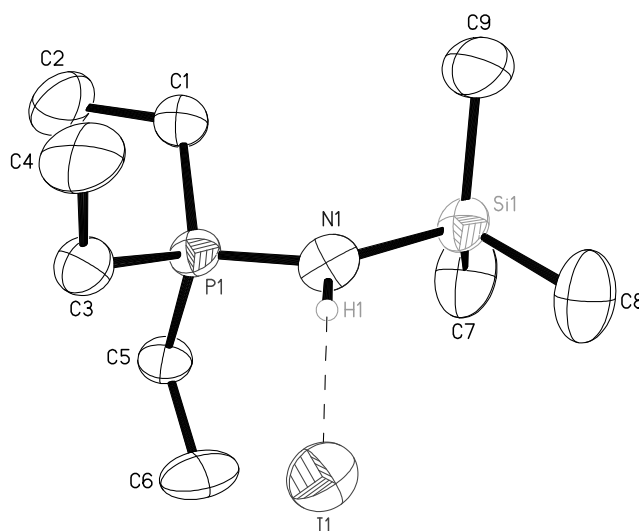


Abbildung 53: Ansicht von  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)PEt}_3][\text{I}]$  (ohne H-Atome an Alkylresten)

Die Verbindung kann als Additionsprodukt von HI an  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  aufgefaßt werden. Im Festkörper werden zwischen den Molekülkationen und den Iodidanionen schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Wegen der schlechten Lagebestimmung von H1 wird auf eine Diskussion der NH- und IH-Abstände verzichtet. Die schwache Wasserstoffbrückenbindung kann aber aus dem NI-Abstand (370 pm) gefolgert werden, der etwa gleich groß wie die Summe der Van der Waals-Radien (367 pm [140]) von Stickstoff und Iod ist. Wie auch in den vergleichbaren Molekülkationen  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)PR}_3]^+$  mit Bromid- oder Triflatgegenionen [141] ist die Wasserstoffbrücke mit  $171^\circ$  als linear anzusehen. Die PN-Bindungslänge ist mit 163,1 pm am oberen Ende des Erwartungsbereichs für PN-Doppelbindungen (155-164 pm) einzuordnen. Im Vergleich zu den oben besprochenen Verbindungen mit Phosphoniumionencharakter, bei denen PN-Bindungen mit im Mittel 167 pm gefunden wurden, ist sie überraschend kurz. Durch die sehr unterschiedlich großen Substituenten ist die trigonale Geometrie am N-Atom stark verzerrt. Der Winkel zwischen den sterisch anspruchsvollen Substituenten ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) und ( $\text{PEt}_3$ ) ist auf  $133^\circ$  aufgeweitet, während die Winkel zum H-Atom gestaucht sind.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Größe [°]
P(1)-N(1)	163,1(7)	P(1)-N(1)-Si(1)	133,4(5)
Si(1)-N(1)	175,6(8)	P(1)-N(1)-H(1)	103(7)
P(1)-C(1)	179,0(8)	Si(1)-N(1)-H(1)	122(7)
P(1)-C(3)	177,6(9)	N(1)-P(1)-C(1)	109,0(5)
P(1)-C(5)	179,5(8)	N(1)-P(1)-C(3)	109,3(4)
Si(1)-C(7)	184(1)	N(1)-P(1)-C(5)	113,6(4)
Si(1)-C(8)	184(1)	N(1)-Si(1)-C(7)	111,4(6)
Si(1)-C(9)	182(1)	N(1)-Si(1)-C(8)	105,9(5)
		N(1)-Si(1)-C(9)	108,2(6)

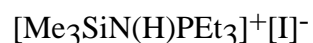
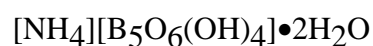
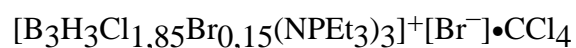
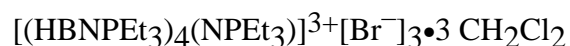
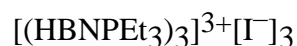
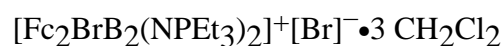
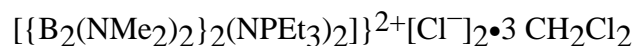
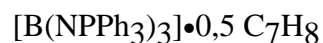
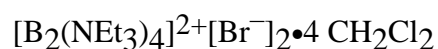
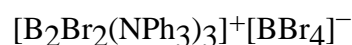
Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)PEt}_3][\text{I}]$

[140] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, **1988**

[141] M. Krieger, *Dissertation Universität Marburg*, **1998**

### III Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe neuer Verbindungen synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden. Bis auf die beiden mit (\*) gekennzeichneten Verbindungen wurden die Festkörperstrukturen aller Substanzen durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.



Ausgehend von Bortribromid wurden fünf Phosphaniminatokomplexe des Bors dargestellt. Durch Variation der organischen Substituenten der P-Atome sowie unter Veränderung der Reaktionsbedingungen konnten alle Einzelschritte einer sukzessiven Substitution von Halogenid- gegen Phosphaniminatoliganden kristallographisch charakterisiert werden. Ein vollständiger Austausch der Halogenidliganden konnte durch die Verwendung des lithiierten Phosphanimins erreicht werden. Das dominante Strukturmerkmal dieser Reihe (siehe Abbildung 54) der Phosphaniminatokomplexe des Bors ist ein planarer  $[\text{NB}]_2$ -Vierring. Dieses Gerüst wird auch in Lösung aufrechterhalten, wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen beweisen. Betrachtet man die ganze Reaktionsfolge, so wird deutlich, daß nur zu Beginn und am Ende einkernige Komplexe vorliegen. Die ionischen Verbindungen kann man sich durch Abspaltung von Halogenidliganden aus den hypothetischen Neutralverbindungen entstanden denken. Dieses Phänomen ist von den Aminohalogenoboranen nicht bekannt, diese liegen als monomere oder dimere Neutralverbindungen vor. Zwei grundsätzliche Neuerungen konnten im Dikation von  $[\text{B}(\text{NPtEt}_3)_2]_2[\text{Br}]_2$  realisiert werden: Während Diazadiboretidine ( $4\pi$ -Elektronen) und ihre Reduktion zu Dianionen ( $6\pi$ -Elektronen) bekannt sind [142], waren dikationische Oxidationsprodukte mit ( $2\pi$ -Elektronen) bisher unbekannt. Außerdem wird in diesem Molekülkation erstmals eine lineare Koordination eines terminal gebundenen Phosphaniminatoliganden an ein Hauptgruppenelement beobachtet. Die exocyclisch gebundenen Phosphaniminato-liganden lassen sich durch Ferrocenylreste austauschen. Hier beobachtet man schwache B-Fe-Wechselwirkungen. Ebenso ließ sich mit Bor ein Phosphaniminato-komplexe in der formalen Oxidationsstufe +II darstellen.

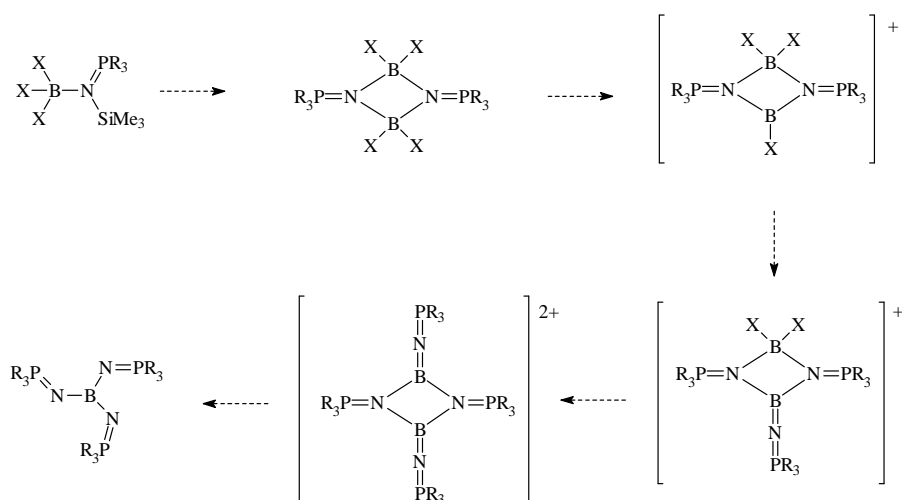


Abbildung 54: Formale Reaktionsfolge der sukzessiven Substitution von Halogenid- gegen Phosphaniminatoliganden an  $\text{BBr}_3$ .





## IV Experimenteller Teil

### 1 Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Es wurde mit Schlenktechniken im Hochvakuum oder unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Als Schutzgas kam Argon 4.8 zum Einsatz, welches mit einem BTS-Katalysator bei 130 °C von Sauerstoffspuren gereinigt wurde. Alle Glasgeräte wurden mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung, halbkonzentrierter Salpetersäure und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt. Vor Gebrauch wurden sie im Hochvakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Für die Arbeiten im Vakuum stand eine Drehschieberölpumpe mit einem maximalen Endvakuum von  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr zur Verfügung.

### 2 Spektroskopische und analytische Methoden

#### Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren werden als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten an einem FT-IR-Gerät des Typs Bruker IFS-88 FT aufgenommen. Für die Aufnahme der IR-Spektren und die Erstellung der HPGL-Dateien danke ich Frau S. Schneider und Herrn F. Schmock. Für Ramanspektren wird die Probe in eine Glaskapillare gebracht und versiegelt. Die Aufnahme der Spektren wurde mit einem Ramangerät des Typs Bruker IFS-66 durchgeführt, hierfür danke ich Herrn Prof. Dr. D. Fenske von der Universität Karlsruhe.

#### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs Bruker ARX-200, AC-300, WH-400 und AMX-500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Probenabfüllung erfolgte in zuvor evakuierten und mit Argon gespülten NMR-Röhrchen. Die chemischen Verschiebungen verstehen sich als  $\delta$ -Werte in ppm; die Kopplungskonstanten werden in Hertz angegeben. Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden auf den Restprotonengehalt des deuterierten Lösungsmittels bezogen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diente das Signal des Lösungsmittels als Bezug. Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren werden auf externe Standarts bezogen (85% Phosphorsäure, bzw. Bortrifluoriddiethyletherat).

#### Elementaranalysen

Die CHN-Analysen wurden nach der Methode der Verbrennungsanalysen nach Dumas angefertigt. Die Substanz wurde in Argonatmosphäre in Zinntiegel gefüllt,

welche luftdicht kalt verschweißt wurden. Für die Messungen danke ich Herrn Kutsch.

### **Kristallstrukturanalysen**

Die Kristallstrukturanalysen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Marburg von Herrn Priv. Doz. B. Neumüller, Dr. K. Harms, C. Müller, N. Faza, Dr. F. Weller und Frau A. Dashti-Mommertz und im Anorganischen Institut der Universität Karlsruhe von Herrn Dr. H. Krautscheit erstellt. Für die Messungen wurden Vierkreisdiffraktometer der Firmen Siemens (R3m/V und P4) und Enraf-Nonius (CAD4), sowie ein IDPS-System der Firma Stoe verwendet. Den oben genannten Damen und Herren gilt mein besonderer Dank.

### **Mößbauerspektren**

Die Mößbauerspektren wurden am Fachbereich Chemie der Universität Marburg von den Herren Dr. C. Frommen und Prof. Dr. J. Pebler aufgenommen. Als Strahlungsquelle kam ein  $^{57}\text{Co}$ -Präperat zum Einsatz, dessen Strahlungsemission bei 14,41 keV durch einen Einkanaldiskriminator monochromiert wurde. Zur Detektion wurde ein NaI(Tl)-Szintillationszähler mit 512 Meßkanälen eingesetzt. Quelle und Adsorber wurden auf gleiche Temperatur in einem Kryostaten gekühlt.

## **3 Lösungsmittel**

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden vorbehandelt [143] und anschließend wie folgt in Umlaufapparaturen unter Argon absolutiert. Acetonitril,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden über Calciumhydrid drei Tage refluxiert und frisch destilliert unter Argonatmosphäre gelagert. Toluol, n-Hexan wurden über Natrium refluxiert, n-Pentan, Cyclohexan und Diethylether über Kalium-Natrium-Legierung destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert.

---

[143] Organikum, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 5. Auflage, 1977

## 4 Ausgangsverbindungen

### **$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$**

Käufliches  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Fa. Merck) wurde vor der Umsetzung frisch destilliert.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ : Sdp. 125 °C / 760 Torr [144]

### **$\text{BBr}_3$**

Käufliches  $\text{BBr}_3$  (Fa. Aldrich) wurde bei -78 °C in einen Kolben kondensiert und direkt verwendet.

### **$\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (1M Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )**

Käufliches  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (Fa. Aldrich) und  $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$  1M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fa. Aldrich) wurden mittels einer medizinischen Spritze direkt dem Voratsgefäß (Argonatmosphäre) entnommen und eingesetzt.

### **$\text{BHBr}_2 \cdot \text{SMe}_2$**

$\text{BHBr}_2 \cdot \text{SMe}_2$  wurde aus  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (1M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) durch Stehenlassen des Reaktionsgemischs erzeugt. Die Vollständigkeit der Reaktion ist mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie überprüft worden (-8.2 ppm, d).

### **$\text{FcBBr}_2$ (Dibromoborylferrocen)**

Dibromoborylferrocen wurde nach Literaturvorschrift [145] durch direkte Boryllierung des Ferrocens mit  $\text{BBr}_3$  hergestellt. Die erhaltenen dunkelroten Kristalle wurden mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen, und im Vakuum getrocknet und anschließend sofort eingesetzt.

### **$[\text{BCl}(\text{NMe}_2)]_2$ 1,2-Bis(dimethylamino)1,2-dichlorodiboran(4)**

1,2-Bis(dimethylamino)1,2-dichlorodiboran(4) wurde nach Literaturvorschrift [146] dargestellt und zur Reinigung destilliert. Die Lagerung erfolgte bei 4°C unter Argonatmosphäre.

### **$\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ , $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ , $\text{Me}_3\text{SiNPr}_3$**

Die drei N-trimethylsilylsubstituierten Phosphanimine wurden in Anlehnung der Versuchsbeschreibung [147] aus den handelsüblichen Phosphanen  $\text{PPh}_3$  (Fa.

---

[144] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8116

[145] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 1

[146] H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch.* **1962**, 17b, 714

Aldrich),  $\text{PEt}_3$  (Fa. Salzmann) und  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  (Fa. Fluka) durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Fa. Merck) dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Destillation unter vermindertem Druck in Argonatmosphäre.

### **HNPPPh<sub>3</sub>**

HNPPPh<sub>3</sub> wurde durch eine von Birkofer [148] beschriebene Alkoholysereaktion aus  $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  mit Isopropanol erhalten und durch Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt.

### **LiNPPPh<sub>3</sub>**

LiNPPPh<sub>3</sub> wurde nach Schmidbaur [149] aus der Umsetzung von Triphenylphosphanimin mit n-Buthyllithium in Diethylether erhalten.

## **6 Präparate**

### **[BBr<sub>2</sub>(NPM<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (1)**

Bei  $-10^\circ\text{C}$  werden unter Rühren zu 2,50 g  $\text{BBr}_3$  (10,0 mmol; 0,94 ml) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2,45 g  $\text{Me}_3\text{SiNPM}_3$  (12,9 mmol; 2,22 ml) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und 5 h gerührt. Im Anschluß wird ca. 50 % des Lösungsmittels i.Vak. entfernt und der Ansatz bei  $4^\circ\text{C}$  3 Wochen ruhiggestellt. Es bildet sich ein farbloser würfelförmiger Kristall mit einer Kantenlänge von ca. 0,5 cm. Ausbeute 3,75 g (72 %).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 1,86 ppm ( $\text{CH}_3$ , d,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 13,6$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 14,18 ppm ( $\text{CH}_3$ , d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 68,33$  Hz).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 7,4 ppm, s.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 38,72 ppm, s.

$\text{B}_2\text{Br}_4\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{P}_2$  (521,40)

Analysen: C 13,59 (ber. 13,82); H 3,29 (3,48); N 5,47 (5,37) %.

---

[147] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2750

[148] L. Birkofer, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3099

[149] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1120

**[B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>(NP<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Br] (2)**

Man löst 0,94 ml BBr<sub>3</sub> (2,50 g; 10,0 mmol) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und tropft bei 20°C 7,42 ml Me<sub>3</sub>SiNP<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> (30,0 mmol) unter Rühren hinzu. Die gelbliche Lösung wird von dem farblosen Niederschlag befreit und mit 5 ml n-Pentan überschichtet. Nach Ruhigstellen bei 4°C für 2 Wochen bilden sich farblose Nadeln, Würfel und Platten. [B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>(NP<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Br] läßt sich durch Auslesen der Platten abtrennen.

**[B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BBr<sub>4</sub>] (3)**

0,94 ml BBr<sub>3</sub> (2,50 g; 10,0 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und bei 20°C unter Rühren zu einer Lösung von 10,48 g Me<sub>3</sub>SiNPPh<sub>3</sub> (30,0 mmol) in 50 ml Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und nach Ruhigstellen erhält man farblose kleine Platten von [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BBr<sub>4</sub>]. Ausbeute 9,25 g (69 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 7,42 - 7,50 ppm ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, *m*-H, 18H m); 7,56 - 7,63 ppm ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, *p*-CH, 9H, m); 7,71 - 7,79 ppm ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, *o*-H, 18H, m).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 124,45 ppm (PPh<sub>3</sub>, *i*-C, d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 67,92 Hz); 129,78 ppm (PPh<sub>3</sub>, *m*-C, d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 11,09 Hz); 133,64 ppm (PPh<sub>3</sub>, *p*-C, d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 2,72 Hz); 135,27 ppm (PPh<sub>3</sub>, *o*-C, d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 8,00 Hz).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 19 ppm, (BN<sub>3</sub>, s); -5,3 ppm (BN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, s); -24,1 ppm (BBr<sub>4</sub>, s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 36,2 ppm, (B=N=PPh<sub>3</sub>, s, 1P); 28,2 ppm (B<sub>2</sub>N=PPh<sub>3</sub>, s, 2P).

B<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>C<sub>54</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (1940,75)

Analysen: C 48,20 (ber. 48,37); H 3,60 (3,38), N 3,40 (3,13) %.

**[B<sub>2</sub>(NPt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (4)**

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 6,60 ml Me<sub>3</sub>SiNPt<sub>3</sub> (30,0 mmol) unter Rühren zum Sieden erhitzt. 0,94 ml BBr<sub>3</sub> (2,50 g; 10,0 mmol) werden in 20 ml Benzol gelöst und über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 h zum Sieden erhitzt; während der Reaktion fällt aus der gelblichen Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Nach

Abkühlen und Ruhigstellen für 24 h wird der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Benzol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Die feinen Nadeln aus der benzolischen Lösung waren für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Durch Umkristallisieren aus einem 1:1-Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  erhält man für die Strukturanalyse geeignete faserige Platten von  $4 \cdot 4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausbeute 5,59 g (78 %). Die Kristalle verlieren beim Evakuieren das eingelagerte Dichlormethan.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 2,29 ppm ( $\text{B}=\text{N}-\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , 12 H, dq,  $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 12,53 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,61 \text{ Hz}$ ); 1,82 ( $\text{B}_2\text{N}=\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , 12 H, dq,  $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 11,90 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,56 \text{ Hz}$ ); 1,00 - 1,24 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 36 H, m).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 20,92 ppm ( $\text{B}=\text{N}-\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , d,  $^1\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 69,16 \text{ Hz}$ ); 16,98 ppm ( $\text{B}_2\text{N}=\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , d,  $^1\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 43,44 \text{ Hz}$ ); 6,61 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , d,  $^2\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 30,81 \text{ Hz}$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 21,1 ppm, s.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 61,4 ppm, ( $\text{B}=\text{N}-\text{PEt}_3$ , s); 32,8 ppm, ( $\text{B}_2\text{N}=\text{PEt}_3$ , s).

$\text{B}_2\text{Br}_2\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{P}_4$  (710,09)

Analysen: C 40,29 (ber. 40,59); H 8,43 (8,52); N 7,95 (7,89) %.

### [B(NPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]•0,5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (5)

Man löst 1,27 g  $\text{LiNPPh}_3$  (4,50 mmol) bei  $20^\circ\text{C}$  in 20 ml Toluol und versetzt langsam mit 0,22 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1,5 mmol). Nach 12 h Reaktionszeit wird von LiF abfiltriert und mit 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Filtrat wird bei  $4^\circ\text{C}$  ruhiggestellt. Nach zwei Wochen kristallisieren farblose Tafeln, die sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und wenig in n-Pentan lösen. Die Einkristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und i.Vak. getrocknet, wobei das eingelagerte Toluol nicht abgegeben wird. Ausbeute 1,05 g **5** (79 %).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 6,68 - 7,78 ppm ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , m).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 126,64 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-C, d,  $^3\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 11,55 \text{ Hz}$ ); 128,79 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-C, d,  $^4\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 2,24 \text{ Hz}$ ); 132,09 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-C, d,  $^2\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 9,49 \text{ Hz}$ ); 135,39 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *i*-C, d,  $^1\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 96,07 \text{ Hz}$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 28,0 ppm, s.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,13 ppm, s.

$\text{BC}_{57,5}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{P}_3$  (885,32)

Analysen: C 77,69 (ber. 77,97); H 5,73 (5,58); N 4,47 (4,74) %.

### **$[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2] \text{Cl}_2$ (6)**

0,9 ml Dimethylaminodichlordiboran-4 (5,0 mmol) werden bei 20°C in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren innerhalb von 30 min. 2,20 ml  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  (10,0 mmol) zugetropft; während der Reaktion wird die Lösung durch ein Eisbad gekühlt, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 25°C ansteigt. Nach Ruhigstellen bei 4°C fällt **6** nach 12 h aus der gelben Lösung als farblose Nadeln aus, die sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und nicht in n-Pentan lösen. Ausbeute 2,38 g (86 %). Beim Evakuieren verlieren die Kristalle das eingelagerte Dichlormethan.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 36 ppm, s.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 55,66 ppm, s.

$\text{B}_4\text{C}_{20}\text{Cl}_2\text{H}_{54}\text{N}_6\text{P}_2$  (554,78)

Analysen: C 42,98 (ber. 43,30); H 9,90 (9,81); N 15,20 (15,15) %.

### **$[\{\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7)**

Zu einer tiefroten Lösung 1,77 g (5,0 mmol) von Ferrocenylbordibromid in 20 ml Dichlormethan werden bei Zimmertemperatur 2,20 ml  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  (10,0 mmol) langsam zugetropft. Während einer Reaktionsdauer von 2 h verfärbt sich das Reaktionsgemisch nach orange. Durch Übersichten mit n-Pentan und Ruhigstellen bei 4°C fällt **7** nach 10 h in Form orangeroter, feuchtigkeitsempfindlicher, würfelförmiger Kristalle an, die abfiltriert und mit wenig kaltem Pentan gewaschen werden. Beim Evakuieren verlieren die Kristalle das eingelagerte Dichlormethan. Ausbeute 2,64 g (65 %).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 4,46 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ , H-3,4, 4 H, s); 4,16 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ , H-2,5, 4 H, s); 4,11 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , 10 H, s); 2,50 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , 12 H, dq,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 12,33$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,65$  Hz); 1,14 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 18 H, dt,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 18,86$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,70$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 74,26 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ , C-3,4,, s); 72,47 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ , C-2,5, s); 69,63 ppm (Cp, s); 17,12 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 61,07$  Hz); 6,66 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , s).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 36,2 ppm, s.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 54,15 ppm, s.

$\{[\text{Fc}_2\text{BrB}_2(\text{NPEt}_3)_2][\text{Br}]\}$  (814,05)

Analysen: C 47,32 (ber. 47,17); H 6,11 (5,94); N 3,19 (3,44) %.

### **$[\text{BH}_3\bullet\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3]$ (8)**

Zu einer Lösung aus 3,6 ml  $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$  (20 mmol) in 7 ml Hexan wurde bei 0°C langsam 1,9 ml  $\text{BH}_3\bullet\text{SMe}_2$  (20 mmol) zugetropft. Während der Zugabe fällt aus dem Reaktionsgemisch ein farbloser Niederschlag aus. Nach 2 h ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert. Der verbleibende Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3,51 g (99%).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,66 ppm ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 9 H, d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 12,80$  Hz); 1,62-1,06 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, m); 0,16 ppm ( $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 9 H, s).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,56 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, q,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 91,4$  Hz).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,56 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, m,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 14,3$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 15,71 ppm ( $\text{PMe}_3$ , d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 70,83$  Hz); 2,35 ppm ( $\text{SiMe}_3$ , s).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): -20,62 ppm, ( $\text{BH}_3$ , q,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 95,4$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 31,38 ppm, s.

$\text{BH}_3\bullet\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$  (177,13)

Analysen: C 40,89 (ber. 40,65); H 12,03 (11,95); N 7,69 (7,91) %.

### **$[\text{BH}_3\bullet\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3]$ (9)**

Zu einer Lösung aus 6,6 ml  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  (30 mmol) in 7 ml Dichlormethan wurde bei 0°C langsam 3,0 ml  $\text{BH}_3\bullet\text{SMe}_2$  (31 mmol) zugetropft. Während der Zugabe fällt aus dem Reaktionsgemisch ein farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert. Der verbleibende Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6,44 g (98%). Zur



Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus n-Pentan und Ruhigstellen bei 4°C.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,96 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , 6 H, dq,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 11,32$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,61$  Hz); 1,62-1,06 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, m); 1,08 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , dt,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 17,56$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,61$  Hz); 0,16 ppm ( $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 9 H, s).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,61 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, q,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 103,0$  Hz).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,61 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, m,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 12,75$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 15,73 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 65,53$  Hz); 6,43 ppm ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4,87$  Hz); 2,79 ppm ( $\text{SiMe}_3$ , s).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): -21,23 ppm, ( $\text{BH}_3$ , q,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 88,5$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 53,81 ppm, s.

$\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  (219,17)

Analysen: C 40,89 (ber. 40,65); H 12,03 (11,95); N 7,69 (7,91) %.

### **$[\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3]$ (10)**

Zu einer Lösung aus 8,9 g  $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  (25 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird bei 0°C langsam 2,4 ml  $\text{BH}_3 \bullet \text{SMe}_2$  (25 mmol) zugetropft. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. 10 ml Lösungsmittel werden im Vakuum abkondensiert und die verbleibende Lösung mit 10 ml n-Hexan versetzt. Dabei fällt die Titelverbindung als farbloser Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren und Ruhigstellen bei 4°C erhält man nach einigen Tagen farblose Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Gesamtausbeute 8,89 g (98%).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 7,84-7,74 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-H, 6 H, m); 7,66-7,59 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-H, 3 H, m); 7,58-7,42 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-H, 6H, m); 1,85 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3H, d breit).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,85 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, d breit,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 104,6$  Hz).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 1,85 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3 H, s).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 133,98 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-C, d,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 9,81$  Hz); 132,50 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-C, d,  $^4J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3,02$  Hz); 128,56 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-C, d,  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 12,08$  Hz); 1,70 ppm ( $\text{SiMe}_3$ , s).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): -16,4 ppm, ( $\text{BH}_3$ , s breit).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 35,95 ppm, s.

$\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$  (363,17)

Analysen: C 69,56 (ber. 69,39); H 7,81 (7,49); N 3,79, (3,86) %.

### **$[\text{BH}_3 \bullet \text{HNPPPh}_3]$ (11)**

Zu einer Lösung aus 1,12 g  $\text{HNPPPh}_3$  (4,0 mmol) in 15 ml Toluol wird bei 20°C langsam 0,38 ml  $\text{BH}_3 \bullet \text{SMe}_2$  (4,0 mmol) zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h ist die Reaktion beendet; 10 ml des Lösungsmittels werden abgezogen, und der Niederschlag wird abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wird mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,14 g (98%).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 7,84-7,74 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-H, 6 H, m); 7,66-7,59 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-H, 3 H, m); 7,58-7,42 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-H, 6H, m); 1.85 ppm ( $\text{BH}_3$ , 3H, d breit).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 133,98 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-C, d,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 9,81$  Hz); 132,50 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-C, d,  $^4J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3,02$  Hz); 128,56 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-C, d,  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 12,08$  Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): -20,7 ppm, ( $\text{BH}_3$ , s).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): -20,7 ppm, ( $\text{BH}_3$ , q,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 82,8$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 36,3 ppm, s.

$\text{BH}_3 \bullet \text{HNPPPh}_3$  (291,13)

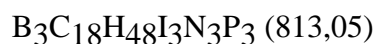
Analysen: C 73,93 (ber. 74,19); H 6,88 (6,58); N 4,36, (4,81) %.

### **$[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$ (12)**

Man löst 2,19 g  $[\text{BH}_3 \bullet \text{Me}_3\text{SiNPEt}_3]$  (10,0 mmol) in 10 ml Dichlormethan und tropft unter Rühren bei 25°C eine Lösung von 7,61 g Iod (30,0 mmol) in 120 ml Dichlormethan hinzu. Bei anfangs heftiger Wasserstoffentwicklung und Entfärbung der Iod-Lösung verlangsamt sich die Reaktion zunehmend. Nach Zugabe der

gesamten Iodmenge wird der Ansatz noch 12 h bei 25°C gerührt. Man zieht i.Vak. 100 ml Lösungsmittel ab und stellt 3 d bei 4°C ruhig. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 5,28 g (65 %).

Wegen zu schlechter Löslichkeit in nicht donierenden Lösungsmitteln waren keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen möglich.



Analysen: C 26,22 (ber. 26,57); H 6,29 (5,95); N 4,83 (5,17) %.

### **[H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>(NPet<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[I<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (13)**

Man löst 2,19 g [Me<sub>3</sub>SiNPet<sub>3</sub>·BH<sub>3</sub>] (10,0 mmol) in 10 ml Dichlormethan und tropft unter Rühren bei 25°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 6,35 g Iod (25,0 mmol) in 70 ml Toluol hinzu. Nach vollständiger Entfärbung des Ansatzes wird der entstandene Niederschlag filtriert, mit Toluol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Zur Züchtung von Einkristallen stellt man das Filtrat 6 d bei 4°C ruhig. Gesamtausbeute 4,97 g (72 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 2,26-2,70 ppm (P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, m, 18H); 1,18 ppm (P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, dT, 27H, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H) = 18,7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 7,6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 15,92 ppm (P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C): 58,93 Hz); 6,29 ppm (P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C): 4,86 Hz).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 30,6 ppm (BH, s, 2B); -13,0 ppm (BH<sub>2</sub>, s, 1B).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 70 ppm (m).

Temperaturabhängige Spektren (Angaben nur für CH<sub>2</sub>-Gruppen und P-Atome; Numerierung der Atome siehe Röntgenstrukturanalyse):

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 273 K): 2,80-2,70 ppm (P(2)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, m br, 6H); 2,48-2,35 ppm (P(1,3)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, m br, 12H).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): 2,80-2,70 ppm (P(2)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, m br, 6H); 2,40-2,32 ppm (P(1,3)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, m br, 12H).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K): 2,73 ppm (P(2)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, dq, 6H, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H) = 11,9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 7,7 Hz); 2,33 ppm (P(1,3)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, dq, 12H, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H) = 12,0 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 7,6 Hz).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K): 2,70 ppm ( $\text{P(2)}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , dq, 6H,  $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 11,9$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,7$  Hz); 2,30 ppm ( $\text{P(1,3)}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , dq, 12H,  $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 11,9$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,7$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 273 K): 73,7 ppm ( $\text{P(2)}$ , s br); 67,6 ppm ( $\text{P(1,3)}$ , s br).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K): 73,9 ppm ( $\text{P(2)}$ , s); 68,0 ppm ( $\text{P(1,3)}$ , s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K): 74,4 ppm ( $\text{P(2)}$ , s); 68,4 ppm ( $\text{P(1,3)}$ , s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K): 74,9 ppm ( $\text{P(2)}$ , s); 68,9 ppm ( $\text{P(1,3)}$ , s).

$\text{B}_3\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{I}_2\text{N}_3\text{P}_3$  (687,15)

Analysen: C 30,97 (ber. 31,43); H 7,41 (7,19); N 5,93 (6,11) %.

#### $[(\text{HBNPEt}_3)_3\text{CH}_3\text{CN}]^{3+}[\text{I}^-]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (14)

Wohlausgebildete Einkristalle erhält man in guter Ausbeute durch Lösung von 0,54 g  $\{[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}(\text{I}^-)_3\}$  in 7 ml Acetonitril und zweiwöchiges Ruhigstellen bei 4°C.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C): 2,54-2,72 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , m, 18H); 1,20 ppm ( $\text{PCH}_2-\text{CH}_3$ , dq, 27H,  $^3\text{J}(^3\text{P}^1\text{H})$ : 19,25 Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C): 14,35 ppm ( $\text{PCH}_2-\text{CH}_3$ , d,  $^1\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C})$ : 57,32 Hz; 4,77 ppm ( $\text{PCH}_2-\text{CH}_3$ , d,  $^2\text{J}(^3\text{P}^{13}\text{C})$ : 4,95 Hz).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°): 19,6 ppm, s.

$^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°): 74,9 ppm, s.

$\text{B}_3\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{I}_3\text{N}_5\text{P}_3$  (895,10)

Analysen: C 30,01 (ber. 29,49); H 6,19 (6,08); N 7,96 (7,82) %.

#### $\{[(\text{HBNPEt}_3)_4\text{NPEt}_3][\text{Br}]_3 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2\}$ (15)

Bei Raumtemperatur werden 2,2 ml (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit einer Spritze 5 ml einer einmolaren Lösung von  $\text{HBBBr}_2 \cdot \text{SMe}_2$  (5 mmol) langsam zugegeben. Während der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch

gelblich. Die Lösung wird über Nacht gerührt und im Anschluß mit 15 ml Diethylether überschichtet. Nach zweiwöchigem Ruhigstellen bei 4°C erhält man die Titelverbindung in Form farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle, die in Inertgasatmosphäre schnell verwittern. Im Vakuum werden die in das Kristallgitter eingelagerten Dichlormethanmoleküle vollständig abgegeben. Die Einkristalle werden abfiltriert und mit einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 0,57g (48% bezogen auf  $\text{HBBr}_2 \bullet \text{SMe}_2$ )

Bei der Zuordnung der NMR-Spektren wird nach „am Achtring“ oder „an Brücke“ differenziert. „Am Achtring“ ist ein Synonym für die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen der P-Atome 1,2,3,4,6,7,8,9 (siehe Kristallstrukturanalyse), „an Brücke“ ist das Synonym für die  $\text{PEt}_3$ -Gruppen der P-Atome 5 und 10.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 2,3-2,7 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$  am Achtring, m, 24H); 2,0-2,2 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$  an Brücke, m, 6H); 0,9-1,3 ppm ( $\text{PCH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , m, 45H,).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 16,83 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$  am Achtring, d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 59,38 Hz); 16,06 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$  am Brücke, d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 63,10Hz); 5,93 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$  an Brücke, d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 5,54 Hz); 5,67 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$  am Achtring, d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 4,53 Hz).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 31,1 ppm ( $\text{BHN}_2$ , s br.); -7,6 ppm ( $\text{BHN}_3$ , s,).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 67,9 ppm (am Achtring, s, 4P); 56,8 ppm (an Brücke, s, 1P).

$\text{B}_4\text{Br}_3\text{C}_{30}\text{H}_{79}\text{N}_5\text{P}_5$  (945,29)

Analysen: C 37,88 (ber. 38,08); H 8,76 (8,42); N 7,85 (7,41) %.

### **$[\text{B}_3\text{H}_3\text{Cl}_{1,85}\text{Br}_{0,15}(\text{NPet}_3)_3][\text{Br}] \bullet \text{CCl}_4$ (16)**

Zu einer Lösung aus 2,2 ml (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNPet}_3$  in 10 ml Dichlormethan werden 10 ml einer 1 m Lösung von  $\text{HBBr}_2 \bullet \text{SMe}_2$  (5 mmol) langsam zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 12 h gerührt wurde, kondensiert man das Lösungsmittel vollständig ab und nimmt den hochviskosen Rückstand in 20 ml eines 1:1 Gemisches aus Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan auf. Die Lösung wird erneut eingeeengt und 3,5 Monate bei 4°C ruhiggestellt. Die Titelverbindung kristallisiert in Form kleiner, flacher Quader aus. Ausbeute: Einige Kristalle (< 5%). Wegen zu geringer Ausbeute konnte keine vollständige Charakterisierung durchgeführt werden.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 2,5 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ , s br, 18H); 1,20 ppm ( $\text{PCH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , dt, 27H,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H})$ : 18,7 Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H})$ : 7,6 Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 15,09 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ , d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 52,7 Hz) 5,80 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$ , d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ : 4,9 Hz).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 31,0 ppm (BH, s br.);  $-6,8$  ppm (BHCl, s).

### **( $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2$ ) $_2\text{CH}_2$ (17)**

In Anlehnung an eine von Appel et al. publizierte Synthesevorschrift werden 10 g (26 mmol) DPPM  $\{\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}$  bei  $100^\circ\text{C}$  in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Intensivkühler und Argonanschluß geschmolzen und langsam unter Rühren mit 7,7 ml (52 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch bis zum Stillstand der Gasentwicklung für ca. 18 h auf  $120^\circ$  erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird in 80 ml heißem Acetonitril aufgenommen und umkristallisiert. Nach Ruhigstellen bei  $4^\circ\text{C}$  erhält man die Titelverbindung in Form großer farbloser Quader. Ausbeute 12,48g (86%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $-4,2$  ppm, s.

$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$  (558,22)

Analysen: C 66,48 (ber. 66,64); H 7,19 (7,22); N 5,26 (5,02) %.

### **[ $\text{BBr}_3\cdot\text{PPh}_3$ ] (18)**

Es werden in 20 ml Toluol 14 g (20 mmol) mit  $\text{PPh}_3$  verunreinigtes  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$  gelöst und unter Rühren 5,0 g (1,9 ml, 20 mmol)  $\text{BBr}_3$  bei Zimmertemperatur zugetropft. Der während der Reaktion ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Toluol gewaschen. Bei dem Niederschlag handelt es sich um  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]\text{BBr}_4$ . Zur Züchtung von Einkristallen wird die Mutterlauge für zwei Wochen bei  $4^\circ\text{C}$  ruhiggestellt. Aus der Lösung kristallisiert die Titelverbindung als ca. 20 wohlgeformte, farblose Quader aus, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 7,69-7,82 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-H, 6H, m); 7,56-7,64 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-H, 3H, m); 7,42-7,50 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-H, 6H, m).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 135,25 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *m*-C, d,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 8,1$  Hz); 133,62 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *p*-C, d,  $^4\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 2,9$  Hz); 129,76 ppm ( $\text{PPh}_3$ , *o*-C, d,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 11,0$  Hz).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $-14,2$  ppm (d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 141,1$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $-4,13$  ppm (q,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 146,1$  Hz).

$\text{BBr}_3\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$  (509,86)

Analysen: C 41,98 (ber. 42,36); H 3,20 (2,97) %.

**$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{PEt}_3)]^+[\text{I}]^-$  (19)**

10 ml (8,0 g, 39 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  werden in 10 ml n-Hexan gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung aus 5,5 g (14 mmol)  $\text{BI}_3$  in 20 ml Hexan versetzt. Während der Reaktion fällt ein farbloser Feststoff aus, der durch Zugabe von 10 ml Dichlormethan in Lösung gebracht wird. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff, der in einer Extraktionsfritte mit siedendem Toluol zwei Stunden extrahiert wird. Aus der gelben Toluollösung erhält man nach Ruhigstellen bei 4°C nach drei Wochen wenige sehr dünne Kristallplättchen von **19**. Zur vollständigen Charakterisierung wird  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{PEt}_3)]^+[\text{I}]^-$  auf unabhängigem Weg wie folgt dargestellt: Zu einer Lösung von 1,0 ml (7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiI}$  in 7 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1,5 ml (7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$  getropft und die Lösung über Nacht gerührt. Die Titelverbindung wird als gelbliches Pulver durch Zugabe von 15 ml n-Pentan gefällt, abfiltriert und mit 8 ml n-Pentan gewaschen. Nach Trocknen des Filtrats erhält man **19** analysenrein. Ausbeute 2,55g (90%)

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 2,38 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ , dq, 6H,  $2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 15,3$  Hz,  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,6$  Hz); 1,29 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$ , dt, 9H,  $3J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 15,7$  Hz,  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,6$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 18,93 ppm ( $\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ , d,  $1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 58,5$  Hz); 7,96 ppm ( $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$ , d,  $2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4,9$  Hz); 1,27 ppm ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 67,7 ppm (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{INPSi}_2$  (405,45)

Analysen: C 35,21 (ber. 35,55); H 8,54 (8,20); N 3,20 (3,45)%.

**$[\text{Li}(\text{THF})_3\text{I}]$  (20)**

0,97 g (1,2 mmol)  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit 0,75 ml (1,2 mmol) einer 1,6 m Lösung von n-Buthyllithium in Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von drei Stunden langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und anschließend noch 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen von ca. 10 ml Lösungsmittel i. Vak. fällt Lithiumiodid aus, das abfiltriert wird. Aus der Mutterlauge fallen nach 5 Wochen faserige Einkristalle von **20** aus. Diese farblosen Kristalle sind nur kurze Zeit außerhalb von THF-Lösungen stabil, sie verwittern in Inertgasatmosphäre unter Abgabe von THF sehr schnell. Die NMR- und Schwingungsspektren der Kristalle zeigen nur Signale, die Tetrahydrofuranmolekülen

zugeordnet werden können. Zur Stukturaufklärung wird ein Kristall aus der Lösung entnommen, schnell in perfluoriertes Öl eingebettet und auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt.

### **$[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21)**

0,2 g (0,25 mmol)  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  werden auf einem Uhrglas mit 3 ml 95%igem Ethanol versetzt.  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  löst sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Während der Reaktion färbt sich die Lösung braun. Das Lösungsmittel wird während eines Tages langsam verdampft, wobei sich die Titelverbindung in Form kleiner, farbloser Platten bildet, die im Gemisch mit farblosem Pulver anfallen. Daneben beobachtet man die Bildung schwarzvioletter Iodkristalle. Durch Auslese eines Kristalls kann  $[\text{NH}_4][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  strukturanalytisch charakterisiert werden.

### **$[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{PEt}_3]^+[\text{I}]^-$ (22)**

$[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{PEt}_3]^+[\text{I}]^-$  konnte als Nebenprodukt bei der Reaktion von  $[\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3]$  mit  $\text{I}_2$  zu  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  in geringer Menge erhalten werden. Aus einem Reaktionsansatz wie bei  $[(\text{HBNPEt}_3)_3]^{3+}[\text{I}^-]_3$  beschrieben wurden durch Ruhigstellen der Lösung bei  $4^{\circ}\text{C}$  einige farblose Nadeln erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.



## V Literaturverzeichnis

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707
- [2] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* eingereicht
- [3] H. Staudinger, J. Mayer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635
- [4] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, H. Kröner, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1023
- [5] T. Miekisch, *Dissertation Universität Marburg* **1997**
- [6] S. Chitsaz, *Dissertation Universität Marburg* in Vorbereitung
- [7] A. Müller, M. Krieger, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1081
- [8] A. S. Batsanov, P. D. Bolton, R. C. B. Copley, M. G. Davidson, J. A. K. Howard, C. Lustig, R. D. Price, *J. Organometall. Chem.* **1998**, 550, 445
- [9] F. L. Phillips, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1448
- [10] N. Mronga, F. Weller, K. Denicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 35-44
- [11] P. Paetzold; *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123
- [12] B. Bonnetot, D. Cornu, F. Guilhon, P. Miele, H. Mongeot; In *Advances in Boron Chemistry*, Edd. by W. Siebert, *R. Soc. Chem.* **1997**
- [13] L. G. Sneddon, In *Advances in Boron Chemistry*, Edd. by W. Siebert, *R. Soc. Chem.* **1997**
- [14] T. Widemann, E. Cortez, E. E. Remsen, A. G. Zank, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2218
- [15] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 997; *Int. Ed. Eng.* **1993**, 32, 950
- [16] F. Mayer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5053  
P. Lomme, F. Mayer, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1225  
P. Roth, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1221
- [17] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211
- [18] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1099  
H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904; *Int. Ed. Eng.* **1995**, 34, 825
- [19] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, J. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433; *Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 2338
- [20] N. N. Greenwood, Eröffnungsvortrag zur EUROBORON I **1997**, Platja D'Aro, Spanien
- [21] J. Grebe, *Dissertation Universität Marburg*, in Vorbereitung
- [22] M. Möhlen, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 620, 1692
- [23] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1173
- [24] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1000
- [25] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Vol. 14 (Hrsg. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York **1978**
- [26] P. Paetzold, H.-J. Hanson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 79

- [27] S. Anfang, *Dissertation Universität Marburg* **1997**
- [28] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103
- [29] H. Hess, *Z. Kristallogr.* **1963**, 118, 361
- [30] R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1994**, 43b, 301
- [31] L.G. Hoard, R.A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203; A.F. Cameron, N.S. Hair, D.G. Norris, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 221; G.W. Adamson, J.C. Bart, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1452; P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim **1987**.
- [32] G. Allegra, E. Benedetti, C. Pedone, S.L. Holt, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 667
- [33] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 1460
- [34] E. Hanecker, T.G. Hodgkins, K. Niedenzu, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 459
- [35] T.G. Hodgkins, D.R. Powell, *Acta Crystallogr.* **1992**, 48C, 1260
- [36] A. Meller, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 51*, 8. Aufl., Ergänzungswerk, Borverbindungen Teil 17, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, **1978**
- [37] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1073
- [38] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1045
- [39] C. Klöfkorn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1037
- [40] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford **1984**
- [41] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York **1981**
- [42] J.S. Hartmann, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1237; W. Haubold, *Habilitationsschrift*, Univ. Stuttgart 1975; C. Schmalbach, J. Ahmed, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1414; R.J. Thompson, C.J. Davis, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1465
- [43] P. van der Sluis, A.L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194
- [44] G.M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- [45] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664; *Int. Ed. Eng.* **1988**, 27, 1603
- [46] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 399
- [47] J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 716
- [48] P. Kölle; H. Nöth; H. Stolpmann, M. Thomann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 205
- [49] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3; <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie* **1993** Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [50] S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck
- [51] M. Veith, H. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 161
- [52] J. R. Durig, W. H. Green, A. L. Marston, *J. Mol. Struct.* **1968**, 2, 19

- [53] H. J. Becher, H. T. Baechle, *Z. Phys. Chem.* **1966**, 48, 359
- [54] N. H. Clark, G. A. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969** 1082
- [55] H. Nöth, *Z. Naturforsch* **1983**, 38b, 692
- [56] J. Goubeau, E. Bessler, D. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 285
- [57] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch* **1974**, 29b, 328
- [58] H.-J. Christau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515
- [59] D. Mannig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan, J.W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 1
- [60] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 87
- [61] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim **1987**.
- [62] M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1567
- [63] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429
- [64] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 595; *Int. Ed. Eng.* **1984**, 23, 608
- [65] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 658
- [66] H. Nöth, H. Fusstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 342
- [67] W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Organometallics* **1997**, 16, 2276
- [68] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 481; *Int. Ed. Eng.* **1980**, 19, 482
- [69] J. Goubeau, M. Rahtz, H.J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 275, 161
- [70] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Ratty; H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605
- [71] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Picklett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 839
- [72] W. Keller, L. G. Sneddon, W. Einholz, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2343
- [73] E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *Spectrochim. Acta* **1958**, 10, 307
- [74] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 1
- [75] J. Pebler, W. Ruf, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 39
- [76] G. K. Wertheim, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* **1962**, 166, 220
- [77] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188
- [78] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, 14, 1425
- [79] E. Fluck, F. Hauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 257
- [80] A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 621
- [81] S. Lupan, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 1104; *Int. Ed. Eng.* **1972**, 11, 1025
- [82] Ch. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*, 3. Auflage B. G. Teubner Verlag Stuttgart **1993**

- [83] S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [84] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York **1981**
- [85] Holleman-Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin New York, **1995**
- [86] W. Sawodny, J. Goubeau, *Z. Phys. Chem.* **1965**, 44, 227
- [87] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 328
- [88] H.-J. Christau, J. Kadoura, L. Chiche, E. Torreilles, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 4, 515
- [89] W. K. Holley, G. E. Ryschkewitsch, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 171
- [90] D. P. Gates, R. Ziembski, L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2367; *Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2277
- [91] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899
- [92] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**
- [93] R.J. Boyd, S.C. Choi, C.C. Hale, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112, 136
- [94] N. Matsunaga, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11407 Siehe dort weitere Literatur
- [95] R. Boese, A. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887
- [96] A. Kaldor, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 775
- [97] K. E. Blick, E. B. Bradley, K. Iwatani, K. Niedenzu, T. Takusaka, T. Totani, H. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 19
- [98] J. D. Odom, M. A. Sens, V. F. Kalasinsky, J. R. During, *Spectrochim. Acta* **1977**, 33A, 347
- [99] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, D. M. Durran, G. A. Webb, *Mag. Res. Chem.* **1995**, 33, 557
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 4. Auflage, **1991**
- [101] Gaussian 94, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanyakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA **1995**.
- [102] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 882; **1986**, 34, 7046.
- [103] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, 23, 167.
- [104] A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography Volume C*, **1992**, Kluwer Academic Publishers Dordrecht-Boston-London
- [105] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1135

- [106] G. E. Ryschkewitsch, In „*Boron Hydride Chemistry*“ Hrsg.: E. L. Murtterties; Academic Press New York **1975**
- [107] P. C. Thomas, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1130
- [108] P. T. Clarke, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1172
- [109] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stocker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 900
- [110] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale und maximale BBr-Bindungslänge aus 18 Eintragungen von Verbindungen mit vierfachkoordinierten Boratom; Durchschnitt 200,3 pm
- [111] Cambridge Structural Database, Version 5.14, Oktober **1997**, minimale (177 pm) und maximale (201,2 pm) BCl-Bindungslänge aus 92 Eintragungen von Verbindungen mit vierfach koordinierten Boratom
- [112] H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1134
- [113] D. P. Gates, R. Ziembinski, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367; *Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 2277
- [114] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131
- [115] S. Schlecht, *Dissertation Universität Marburg* **1998**
- [116] F. Weller, H-C. Kang, W. Massa, T. Rübenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1050
- [117] R. Meyer zu Köcker, A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 301
- [118] F. Kunkel, *Diplomarbeit Universität Marburg* **1994**
- [119] S. Schlecht, N. Faza, W. Massa, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1739
- [120] H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, O. Krumberger, G. Müller, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 476
- [121] E. E. Astrup, A. M. Bouzga, K. A. Ostojza Starzewski, *J. Mol. Struct.* **1979**, *51*, 51
- [122] H. B. Kuhnhen, *Dissertation Universität Marburg* **1969**
- [123] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta. Crystallogr.* **1975**, *31B*, 1116
- [124] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000
- [125] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Fortschr. chem. Forsch.* **1969**, *13*, 167
- [126] J. C. Wilburn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2519
- [127] T. Gröb, *Diplomarbeit Universität Marburg*, **1998**
- [128] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3125
- [129] C. Glidewell, D. W. H. Ranking, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1970**, *6*, 231
- [130] T. Rübenstahl, *Dissertation Universität Marburg* **1994**
- [131] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1925
- [132] A. Rabenau, R. Kniep, W. Wenzel, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 179

- [133] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1682
- [134] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 987
- [135] C. L. Raston, W. T. Robinson, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1163
- [136] W. R. Cook, H. Jeffe, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 705
- [137] V. Domenech, J. Solans, X. Solans, *Acta Crystallogr.* **1981**, 37 B, 643
- [138] S. Merlino, F. Satori, *Acta Crystallogr.* **1972**, 28 B, 3559
- [139] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1937**, 98, 266
- [140] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, **1988**
- [141] M. Krieger, *Dissertation Universität Marburg*, **1998**
- [142] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, **1995**
- [143] Organikum, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 5. Auflage, **1977**
- [144] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8116
- [145] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 1
- [146] H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch.* **1962**, 17b, 714
- [147] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2750
- [148] L. Birkofer, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3099
- [149] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1120
- [150] G.M. Sheldrick, SHELXS-96, SHELXL-96, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen **1996**.
- [151] G.M. Sheldrick, SHELXTL-96, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), **1996**
- [152] A.L. Spek, PLATON-94, University of Utrecht **1994**.
- [153] C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA **1965**.
- [154] G.M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**

## Anhang

### Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von $[\text{Br}_2\text{BNPMe}_3]_2$

Gitterkonstanten	$a = 723,8(1) \text{ pm}$ $b = 894,2(2) \text{ pm}$ $c = 1305,4(1) \text{ pm}$ $\beta = 92,35(7)^\circ$
Zellvolumen	$V = 844,1(1) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet) $[\text{g/cm}^3]$	$\rho = 2,051$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-50^\circ$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 5,6 - 52,6^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	1839
Zahl der unabhängigen Reflexe	1702 [ $R_{\text{int}} = 0,0272$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1462
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 97,03 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	110
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXL-96 [150]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,031
$wR_2$ (alle Daten)	0,0785

---

[150] G.M. Sheldrick, SHELXS-96, SHELXL-96, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen **1996**.

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{N}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\text{Br}]$** 

Gitterkonstanten	$a = 817,6(1) \text{ pm}$ $b = 2198,7(2) \text{ pm}$ $c = 851,5(1) \text{ pm}$ $\beta = 115,09(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1386,3(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet) $[\text{g}/\text{cm}^3]$	$\rho = 1,652$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-80^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 5,2 - 50,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	5319
Zahl der unabhängigen Reflexe	4837 [ $R_{\text{int}} = 0,0301$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4293
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 59,3 \text{ cm}^{-1}$ , Extinktionskorrektur
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier-Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	254
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma  F_o  -  F_c  /\Sigma F_o $	0,059
$wR_2$ (alle Daten)	0,1715
Flackparameter	0,02(2)

[151] G.M. Sheldrick, SHELXTL-96, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), **1996**

[152] A.L. Spek, PLATON-94, University of Utrecht **1994**.

[153] C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA **1965**.



**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPh}_3)_3][\text{BBr}_4]$** 

Gitterkonstanten	$a = 1025,7(1) \text{ pm}$ $b = 1493,1(3) \text{ pm}$ $c = 1807,0(3) \text{ pm}$ $\alpha = 85,09(2)^\circ$ $\beta = 82,09(1)^\circ$ $\gamma = 82,72(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2722,5(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet) $[\text{g}/\text{cm}^3]$	$\rho = 1,636$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-50^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 5,2 - 50,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	10911
Zahl der unabhängigen Reflexe	9199 [ $R_{\text{int}} = 0,0623$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2722
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 45,52 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	713
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma  F_o  -  F_c   / \Sigma F_o $	0,065
$wR_2$ (alle Daten)	0,1615

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von****[B<sub>2</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Br]<sub>2</sub>•4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>**

Gitterkonstanten	a = 1946,1(3) pm b = 1180,3(1) pm c = 2311,3(2) pm β = 101,2(1)°
Zellvolumen	V = 5211(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,338
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	–50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 3,6– 46,0°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	4439
Zahl der unabhängigen Reflexe	3611 [R <sub>int</sub> = 0,0265]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	2306
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 21,12 cm <sup>–1</sup>
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	223
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   –  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,042
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0968

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $B(NPPh_3)_3 \cdot 0,5CH_3C_6H_5$** 

Gitterkonstanten	a = 2147,8(3) pm b = 978,5(2) pm c = 2423,8(2) pm $\beta = 114,11(1)^\circ$
Zellvolumen	V = 4649(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho = 1,265$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	CuK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 $\Theta = 7,1 - 110,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	6440
Zahl der unabhängigen Reflexe	5845 [ $R_{int} = 0,0726$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3357
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(CuK\alpha) = 15,0 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	588
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,07
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1706

# **Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [ $\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPt}_3)_2\] \text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$**

Gitterkonstanten	$a = 1557,9(4) \text{ pm}$ $b = 1294,7(5) \text{ pm}$ $c = 2122,9(4) \text{ pm}$ $\beta = 96,08(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 4258(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet) $[\text{g}/\text{cm}^3]$	$\rho = 1,263$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-70^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 5,20\text{--}110,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	2915
Zahl der unabhängigen Reflexe	2678 [ $R_{\text{int}} = 0,1151$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1240
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 57,3 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	713
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], SHELXTL-Plus [154], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,098
$wR_2$ (alle Daten)	0,2315

[154] G.M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990

### Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [Fc<sub>2</sub>BrB<sub>2</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Br] • 3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Gitterkonstanten	a = 1370,6(3) pm b = 2320,9(5) pm c = 1454,4(2) pm β = 95,38(1)°
Zellvolumen	V = 4606(2) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,544
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 2,0 - 50,0°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	9766
Zahl der unabhängigen Reflexe	7962 [R <sub>int</sub> = 0,061]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	2857
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 28,1 cm <sup>−1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	470
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus[154], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,061
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2064

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$** 

Gitterkonstanten	$a = 710,9(4) \text{ pm}$ $b = 1465,9(3) \text{ pm}$ $c = 1536,0(3) \text{ pm}$ $\alpha = 107,05(2)^\circ$ $\beta = 99,40(3)^\circ$ $\gamma = 97,41(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1483,0(9) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet) $[\text{g/cm}^3]$	$\rho = 0,982$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-60^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	23
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 3,08 - 55,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	4097
Zahl der unabhängigen Reflexe	3727 [ $R_{\text{int}} = 0,0576$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2866
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 28,1 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atome an B-Atomen frei verfeinert andere H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	268
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma  F_o  -  F_c  /\Sigma F_o $	0,0775
$wR_2$ (alle Daten)	0,2264

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$** 

Gitterkonstanten	a = 934,6(1) pm b = 1398,6(1) pm c = 1626,1(1) pm $\beta = 103,52(1)^\circ$
Zellvolumen	V = 2066,3(6) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho = 1,168$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	CuK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 $\Theta$ = 5,6 - 110,0°, $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	2921
Zahl der unabhängigen Reflexe	2589 [ $R_{\text{int}} = 0,0474$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2196
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 17,4 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atome an B-Atomen frei verfeinert andere H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	268
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,0556
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1026

### Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von $[(\text{HB}(\text{NPtEt}_3)_3)^3+[\text{I}^-]_3]$

Gitterkonstanten	$a = 2278,6(2) \text{ pm}$ $b = 1987,4(2) \text{ pm}$ $c = 1437,3(1) \text{ pm}$ $\beta = 97,67(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 6451(1) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet) $[\text{g}/\text{cm}^3]$	$\rho = 1,674$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-83^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta_{\text{max}} = 51,78$
Zahl der gemessenen Reflexe	50652
Zahl der unabhängigen Reflexe	12260 [ $R_{\text{int}} = 0,0997$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7914
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 30,7 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atome an B-Atomen frei verfeinert (ohne H6) andere H-Atomlagen in berechneten Positionen Eine der Ethylgruppen an P3 ist in zwei Positionen fehlgeordnet, im Individuum 2 sind alle Ethylgruppen in jeweils zwei Positionen fehlgeordnet. Besetzungsfaktoren 0,5.
Anzahl der Parameter	554
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,0679
$wR_2$ (alle Daten)	0,1720



**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $[\text{H}_4\text{B}_3(\text{NPet}_3)_3]^{2+}[\text{I}^-]_2$** 

Gitterkonstanten	a = 1769,0(2) pm b = 793,3(1) pm c = 2238,2(3) pm $\beta = 90,67(1)^\circ$
Zellvolumen	V = 3140,9(7) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho = 1,452$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
Meßgerät	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−83°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 $\Theta_{\text{max}} = 2,14 - 26,15^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15340
Zahl der unabhängigen Reflexe	6003 [ $R_{\text{int}} = 0,1546$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1985
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21,66 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atome an B-Atomen frei verfeinert andere H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	283
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,0545
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1319

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von**

Gitterkonstanten	a = 1254,6(4) pm b = 1411,3(5) pm c = 2089,9(9) pm
Zellvolumen	V = 3700(2) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,606
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorombisch, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Meßgerät	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−83°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 1,95 - 23,99°
Zahl der gemessenen Reflexe	10871
Zahl der unabhängigen Reflexe	5571 [R <sub>int</sub> = 0,0804]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	5551
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 26,83 cm <sup>−1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	322
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   −  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,0501
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1247

# **Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [{(HBNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NPET<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>•3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

Gitterkonstanten	a = 2124,8(1) pm b = 2307,6(1) pm c = 2323,1(1) pm
Zellvolumen	V = 11390,6(9) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,403
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorombisch, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Meßgerät	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−83°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ <sub>max</sub> = 51,86°
Zahl der gemessenen Reflexe	85587
Zahl der unabhängigen Reflexe	21470 [R <sub>int</sub> = 0,1373]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	7322
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 25,8 cm <sup>−1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	948
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   −  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,0733
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1658

# **Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>1,85</sub>Br<sub>0,15</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][Br]•CCl<sub>4</sub>**

Gitterkonstanten	a = 1237,9(3) pm b = 1214,1(3) pm c = 2402,4(4) pm β = 93,52(1)°
Zellvolumen	V = 3604(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,370
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	–50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 2,0 - 50,0°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	7590
Zahl der unabhängigen Reflexe	6282
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	2440
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 18,9 cm <sup>–1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen, H1, H2 und H3 frei verfeinert
Anzahl der Parameter	335
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   –  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,0978
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2417

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von (Me<sub>3</sub>SiNPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**

Gitterkonstanten	a = 1959,7(1) pm b = 1959,7(1) pm c = 1695,8(1) pm
Zellvolumen	V = 6512,5(5) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,142
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, I4 <sub>1</sub> /a
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	−60°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 2,62 - 26,28°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3493
Zahl der unabhängigen Reflexe	3292 [R <sub>int</sub> = 0,0216]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	2446
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 18,9 cm <sup>−1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	248
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0,0433
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1189

## Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von $\text{BBr}_3 \cdot \text{PPh}_3$

Gitterkonstanten	$a = 1209,3(1) \text{ pm}$ $b = 1003,8(1) \text{ pm}$ $c = 1600,9(2) \text{ pm}$ $\beta = 93,10(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1940,5(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet) $[\text{g}/\text{cm}^3]$	$\rho = 1,755$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD4
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$20^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\Theta = 4,47 - 64,91^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3400
Zahl der unabhängigen Reflexe	3278 [ $R_{\text{int}} = 0,0595$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2872
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 84,41 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an $F^2$ , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	176
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,0637
$wR_2$ (alle Daten)	0,1829

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{PEt}_3)]^+[\text{I}]^-$** 

Gitterkonstanten	a = 2554,0(2) pm b = 1322,3(1) pm c = 1165,3(2) pm
Zellvolumen	V = 3935,4(8) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,369
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbcn
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ = 2 - 50°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	7472
Zahl der unabhängigen Reflexe	3257
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	1220
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 18,2 cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	153
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>    / Σ F <sub>o</sub>	0,037
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0546

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [Li(THF)<sub>3</sub>I]**

Gitterkonstanten	a = 913,4(3) pm b = 1322,0(3) pm c = 1328,8(2) pm $\beta = 94,77(1)^\circ$
Zellvolumen	V = 1598,9(7) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho = 1,455$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	31
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 $\Theta$ = 2,18 - 27,54°, $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	4422
Zahl der unabhängigen Reflexe	3408 [R <sub>int</sub> = 0,0412]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2 $\sigma$ (I)	1164
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur mittels $\psi$ -scans, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 19,97 cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	156
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
R = $\Sigma  F_o  -  F_c  /\Sigma F_o $	0,0455
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1422



# **Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [NH<sub>4</sub>][B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>]•2H<sub>2</sub>O**

Gitterkonstanten	a = 1131,3(1) pm b = 1103,0(1) pm c = 923,0(1) pm
Zellvolumen	V = 1151,7(2) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1,570
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pba2
Meßgerät	IPDS-System (Stoe)
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-25°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	4550
Meßbereich, Abtastungsmodus	2Θ <sub>max</sub> = 51,72°
Zahl der gemessenen Reflexe	4550
Zahl der unabhängigen Reflexe	1079 [R <sub>int</sub> = 0,1183]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	824
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK <sub>α</sub> ) = 1,6 cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	101
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>    / Σ F <sub>o</sub>	0,0564
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1073

**Kristalldaten und Angaben zur Strukturaufklärung von [Me<sub>3</sub>SiN(H)PEt<sub>3</sub>][I]**

Gitterkonstanten	a = 1360,2(1) pm b = 874,2(1) pm c = 1462,1(1) pm $\beta = 115,19(1)^\circ$
Zellvolumen	V = 1573,2(3) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho = 1,407$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD4
Strahlung	CuK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	28
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 $\Theta$ = 6,6 - 110,0°, $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3099
Zahl der unabhängigen Reflexe	1978 [ $R_{\text{int}} = 0,054$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1888
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 174,3 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F <sup>2</sup> , Differenz-Fourier- Synthesen
Bemerkungen	
Anzahl der Parameter	124
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [150], SHELXTL-96 [151], PLATON [152], ORTEP [153]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,066
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1986

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

### Text:

Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
g	Gramm
mmol	Millimol
ml	Milliliter
ppm	parts per million
pm	Picometer
° C	Grad Celsius
K	Kelvin
IR	Infrarot
FIR	fernes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Et	Ethyl
Me	Methyl
iPr	iso-Propyl
Ph	Phenyl
Fc	Ferrocenyl

### Schwingungsspektren

br	breit
schw	schwach
st	stark
sst	sehr stark
m	mittel
schu	Schulter
v	Valenzschwingung
as,s	Indices für (a)symmetrisch
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum von März 1996 bis April 1998 am Fachbereich Chemie der Universität Marburg entstanden. Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. K. Dehnicke möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die gute Betreuung, seine stete Hilfsbereitschaft und den großen wissenschaftlichen Gestaltungsfreiraum aussprechen.

Zum guten Gelingen hat der offene Charakter des Fachbereichs beigetragen, wodurch eine vielfältige interdisziplinäre Zusammenarbeit möglich war. Stellvertretend für alle Kollegen möchte ich hier Herrn Priv. Doz. Dr. B. Neumüller für seine Geduld bei der Anfertigung vieler Strukturanalysen und Herrn Michael Diedenhofen aus dem AK Prof. Dr. G. Frenking für die quantenchemischen Berechnungen danken.

Für die gute Zusammenarbeit und viele fröhliche Stunden möchte ich den Mitgliedern des AK Dehnicke und AK Neumüller danken, insbesondere auch meinem Laborkollegen Dr. Frank Kunkel, sowie Fritjof Schmock, die durch ihre Erfahrungen als „alte Hasen“ mir einige Tricks und Kniffe im Laboralltag gezeigt haben. Besonderer Dank auch den beiden anderen „Teilen“ des Triumvirats der Ebene 4 Dr. Matthias Krieger und Mike Rainer Kopp, die durch ihre unermüdliche Unterstützung großen Anteil am guten Gelingen dieser Arbeit haben.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs „Metallorganische Chemie“ habe ich neben einem Stipendium auch sehr viele fruchtbare Anregungen erhalten; dafür an dieser Stelle mein herzlicher Dank.

Zuletzt gebührt mein ganz besonderer Dank meiner lieben Frau Simone, die mit ihrem ausgleichenden Charakter mich immer auf meinen Weg unterstützt hat, indem sie mir fortwährend neue Kraft und Mut gab.